



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 445 299 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
11.08.2004 Bulletin 2004/33

(51) Int Cl.7: **C10G 45/32, C10G 69/00,
C10G 45/38**

(21) Numéro de dépôt: **04290069.6**

(22) Date de dépôt: **09.01.2004**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK

(30) Priorité: **22.01.2003 FR 0300693**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Picard, Florent
69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR)**
• **Forestiere, Alain
69390 Vernaison (FR)**
• **Magne-Drisc, Julia
38200 Vilette de Vienne (FR)**
• **Marchal-George, Nathalie
69230 Saint Genis Laval (FR)**

(54) **Procédé d'obtention d'une charge utilisable dans une unité d'etherification**

(57) Procédé d'obtention d'une fraction hydrocarbonée utilisable comme charge d'une unité d'éthérification et contenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés, à partir d'une charge initiale d'hydrocarbures comprenant un mélange d'oléfines, de diènes, de nitriles ainsi que de composés soufrés, ledit procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :

a) une hydrogénation sélective de ladite charge initiale d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur du groupe VIII de la classification périodique ,

b) un fractionnement par distillation des effluents issus de l'étape a), dans des conditions permettant d'obtenir au moins deux coupes dont

- ladite fraction hydrocarbonée et comprenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés et
- une fraction lourde contenant les hydrocarbures lourds et la majorité des composés azotés et soufrés issu de l'hydrogénation de l'étape a).

EP 1 445 299 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'obtention d'une fraction hydrocarbonée utilisable comme charge d'une unité d'éthérification et contenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés, à partir d'une charge initiale d'hydrocarbures.

[0002] Plus particulièrement, la présente invention trouve son application dans le traitement des essences en vue de l'obtention d'une fraction comprenant des oléfines contenant de 4 à 6 atomes de carbone, et présentant une teneur réduite en composés diéniques, nitriles, azotés et soufrés, cette fraction pouvant ensuite servir à alimenter des unités d'éthérification, par exemple en vue de produire des methyl tertio butyl ethers (MTBE), ethyl tertio butyl ethers (ETBE), tertio amyl methyl ether (TAME) ou tertio amyl ethyl ether (TAEE)

[0003] Il est connu que l'activité des catalyseurs acides généralement utilisés dans les unités d'éthérification peut être fortement diminuée en raison de la présence dans la coupe à traiter de composés indésirables. Parmi ces composés, les dioléfines (diènes) peuvent être la source de dépôt de polymère sur le catalyseur, et les nitriles entraînent une désactivation progressive du catalyseur. D'autres part, certains composés tels que les sulfures légers et les amines présentent une certaine basicité et peuvent également dégrader progressivement l'activité des catalyseurs acides.

[0004] Les inconvénients liés à ces polluants sont par exemple décrits dans la demande de brevet WO 96/00714.

[0005] De nombreuses études visant à éliminer de tels composés de la coupe utilisée comme charge dans les unités d'éthérification ont été proposées. La plupart préconisent un lavage par solvant, le plus souvent par l'eau pour éliminer au moins partiellement les nitriles. Cependant la relativement faible solubilité de certains nitriles tel que le propionitrile dans les solvants polaires nécessitent des quantités importantes de solvant qui devront ensuite être retraités, ces procédés générant de ce fait un surcoût non négligeable.

[0006] Divers procédés ont été proposés pour faciliter l'élimination des polluants. A titre d'exemple, on peut citer :

- le brevet US 5,569,790 qui divulgue un procédé visant à éliminer les traces d'acétone, d'acétonitriles ou de propionitriles dans une coupe d'hydrocarbures comprenant 4 à 6 atomes de carbone. Les nitriles sont finalement éliminés par lavage à l'eau. L'eau usée est régénérée avant d'être recyclée vers le procédé.
- le brevet US 5,675,043 qui propose un procédé pour éliminer les composés azotés de type nitriles d'une coupe d'hydrocarbures par extraction à l'aide d'un solvant de type glycol. Ces deux procédés présentent cependant l'inconvénient de générer une solution polaire contenant les composés azotés extraits de la coupe hydrocarbure. Cette solution polaire doit être retraitée et régénérée pour être recyclée dans le procédé, ce qui entraîne une complexité accrue de l'unité.
- le brevet US 5,300,126 qui divulgue un procédé d'élimination des dioléfines les coupes C4/C5 sont mises en contact avec un diénophile tel que l'anhydride maléique. Les composés azotés basiques et les dioléfines sont extraits après qu'ils aient réagi avec l'anhydride maléique.

[0007] La demande de brevet WO 96/00714 propose un procédé destiné à réduire la teneur en polluants présents dans les charges pour unités d'éthérification, par hydrogénation sélective. Les polluants éliminés par ce procédé sont les nitriles et les dioléfines. Les dioléfines sont dans un premier temps hydrogénées en oléfines, puis les nitriles sont hydrogénés en amines. Le catalyseur utilisé dans cette étape est un catalyseur comprenant du cobalt. Les amines étant des composés basiques, ceux ci sont ensuite facilement extraits par lavage à l'eau. Ce procédé nécessite donc lui aussi la mise en oeuvre d'une étape de lavage afin d'éliminer les composés azotés sous forme d'amines et présente donc l'inconvénient précité du retraitement des solutions de lavage.

[0008] La présente invention propose un moyen économique et simple à mettre en oeuvre pour éliminer, au moins partiellement, les diènes, les composés azotés de type nitrile et les composés soufrés légers présents dans l'essence initiale. Le procédé mis en oeuvre selon l'invention comprend au moins deux étapes : une première étape d'hydrogénation sélective de l'ensemble de la charge d'hydrocarbures initiale et une seconde étape de fractionnement de ladite charge hydrogénée.

[0009] Lors de ladite hydrogénation il a été trouvé par le demandeur que, dans les conditions indiquées, non seulement les diènes sont transformés en oléfines sans que celles-ci soient substantiellement hydrogénées, mais de façon surprenante et inattendue qu'une quantité substantielle voire la totalité des composés azotés de type nitriles sont transformés en composés azotés plus lourds, de même qu'une partie voire la totalité des composés soufrés légers est transformée en composés soufrés plus lourds.

[0010] Selon l'invention, il est ainsi possible lors d'une étape ultérieure de fractionnement de concentrer par simple distillation les composés azotés et soufrés dans les fractions les plus lourdes issues dudit fractionnement.

[0011] Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé d'obtention d'une fraction hydrocarbonée utilisable comme charge d'une unité d'éthérification et contenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés

EP 1 445 299 A1

et soufrés, à partir d'une charge initiale d'hydrocarbures comprenant un mélange d'oléfines, de diènes, de nitriles ainsi que de composés soufrés, ledit procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :

5 a) une hydrogénation sélective de ladite charge initiale d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur du groupe VIII de la classification périodique ,

b) un fractionnement par distillation des effluents issus de l'étape a), dans des conditions permettant d'obtenir au moins deux coupes dont

- 10 - ladite fraction hydrocarbonée et comprenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés et
- une fraction lourde contenant les hydrocarbures lourds et la majorité des composés azotés et soufrés issu de l'hydrogénation de l'étape a).

15 **[0012]** En général, ladite fraction hydrocarbonée présente un point de coupe ou d'ébullition supérieur qui est inférieur à 100°C, de préférence inférieur à 80°C et de manière très préférée inférieur à 60°C.

[0013] L'invention sera mieux comprise à la lecture du mode préféré de réalisation de l'invention qui suit, donné à titre purement illustratif et aucunement limitatif.

[0014] Selon ce mode de réalisation, on effectue les étapes suivantes :

20 1 °) Hydrogénation sélective (étape a) :

[0015] Cette étape est destinée à éliminer au moins partiellement les dioléfines présentes dans la charge d'hydrocarbures initiale, telle que préférentiellement une coupe essence. Les dioléfines sont des précurseurs de gommages qui polymérisent dans les réacteurs d'éthérification et en limitent leur durée de vie ainsi que les composés azotés de type nitriles (dont la formule est donnée ci-dessous). Il a été trouvé en effet par le demandeur que dans les conditions expérimentales mentionnées dans la suite de la description, lesdits nitriles sont transformés en composés azotés lourds qui répondent positivement à la mesure d'azote basique.

[0016] Composés de type nitriles : $R - C \equiv N$, où R comprend de 1 à 6 atomes de carbone.

30 **[0017]** Cette étape permet également de transformer les composés soufrés légers tels que les mercaptans, les sulfures et le CS₂ dont la température d'ébullition est généralement inférieure à celle du thiophène, en composés soufrés plus lourds dont la température d'ébullition est supérieure à celle du thiophène.

[0018] Ladite étape d'hydrogénation sélective se déroule généralement en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel, et un support. Sans sortir du cadre de l'invention, le cobalt pourra également être choisi dans ledit groupe. On emploiera par exemple un catalyseur contenant 1 à 20 % en poids de nickel déposé sur un support inerte, tel que par exemple de l'alumine, de la silice, de la silice-alumine, un aluminat de nickel ou un support contenant au moins 50 % d'alumine. Un autre métal du groupe VIB de la classification périodique peut être associé à ce métal du groupe VIII pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène. Ce métal du groupe VIB est préférentiellement déposé à hauteur de 1 % poids à 20 % poids sur le support.

35 **[0019]** Le choix des conditions opératoires est particulièrement important selon l'invention. On opérera le plus généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfines. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur de préférence à lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre 50 et 300 °C, et de préférence entre 80 et 250 °C, et de manière très préférée entre 120 et 210°C.

40 **[0020]** La pression est choisie comme suffisante pour maintenir plus de 80 %, et de préférence plus de 95 % poids de l'essence à traiter sous la forme liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre 0,4 à 5 MPa, bornes incluses, et de préférence supérieure à 1 MPa. Une pression avantageuse se situe entre 1 à 4 MPa, bornes incluses.

50 **[0021]** La vitesse spatiale est, dans ces conditions de l'ordre de 1 à 12 h⁻¹, de préférence de l'ordre de 2 à 10h⁻¹.

[0022] La charge d'hydrocarbures initiale telle qu'une coupe essence peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfines. Après hydrogénation, la teneur en dioléfines est le plus souvent réduite à moins de 5000 ppm, de préférence moins de 2500 ppm, voire moins de 1500 ppm.

55 **[0023]** Selon un mode de réalisation possible de l'invention, l'étape a) se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

2°) Séparation des composés azotés issus de l'étape a) (étape b))

[0024] Il a été trouvé de façon surprenante par le demandeur que la totalité des composés azotés issus de l'étape a) d'hydrogénation présentait une température d'ébullition supérieure à 55° C et pouvait par conséquent être séparée par simple distillation de la fraction comprenant les oléfines contenant de 4 à 6 atomes de carbone, et destinée à alimenter des unités d'éthérification.

[0025] Ainsi, les composés azotés issus de l'étape a) sont des composés de point d'ébullition supérieur à ceux des hydrocarbures comprenant 5 atomes de carbone. De plus ces composés réagissent à la mesure d'azote basique selon la méthode ASTM4739.

[0026] L'étape b) consiste en une séparation des composés azotés par distillation. Les effluents issus de l'étape a) sont fractionnés afin de produire au moins deux coupes dont une fraction légère comprenant la majorité des hydrocarbures, et principalement des oléfines à 4 ou 5 atomes de carbone et exempte de composés azotés, et une fraction lourde concentrant les hydrocarbures lourds et les composés azotés alourdis au cours de l'étape a). Outre les composés azotés, ce mode de réalisation préféré permet en outre d'éliminer au moins partiellement les composés soufrés de ladite fraction légère.

[0027] La teneur en composés azotés de la fraction légère de l'essence issue de l'étape b) contient généralement moins de 20 ppm d'azote, de façon préférée moins de 10 ppm d'azote, et de façon très préférée moins de 5 ppm d'azote.

[0028] La teneur en composés soufrés légers dans la fraction légère de l'essence est généralement inférieure à 200 ppm, de façon préférée inférieure à 100 ppm, et de façon très préférée inférieure de 50 ppm de soufre.

[0029] De façon à mieux comprendre les avantages liés à la présente invention, sont fournis à titre non limitatif les exemples qui suivent

Exemple 1 (comparatif):

[0030] Une essence A issue d'une unité de craquage catalytique est distillée dans une colonne de distillation préparative en trois coupes : une essence légère de point final 55°C, une essence intermédiaire de point initial 55°C et de point final 140°C, et une essence lourde de point initial 140°C. Chaque coupe ainsi produite est analysée. Les analyses réalisées sont détaillées ci-dessous :

Azote basique : mesure de l'azote sous forme basique selon la méthode ASTM 4739

Azote total : mesure de l'azote total selon la méthode ASTM4629

MAV : mesure de la teneur en dioléfinés

IBr: Indice de brome, mesure de la teneur en oléfines

S : mesure de la teneur en soufre élémentaire

[0031] Le tableau 1 rassemble les caractéristiques de l'essence A ainsi que des 3 fractions obtenues par distillation.

Tableau 1

	Essence A	PI-55	55-140	140+
Densité	0,716	0,6504	0,7382	0,842
Azote basique (ppm)	9	1	1	71
Azote total (ppm)	21	15	13	110
MAV (mg/g)	14	6,5	15,5	30
IBr	101	130	79	48
S (ppm)	780	92	926	2563
Rendement (%pds)	100	29,59	64,27	6,14

[0032] L'essence légère correspondant à la coupe PI-55 concentre la majeure partie des oléfines légères (C4 et C5). Elle constitue donc la charge d'éthérification. Cette fraction comporte 15 ppm d'azote, 92 ppm de soufre et une MAV (maleic acid value) de 6,5, ce qui correspond à près de 0,8 % poids de dioléfinés. Cette essence traitée sur un catalyseur acide d'éthérification entraînerait une désactivation prématurée de celui-ci.

Exemple 2 (selon l'invention):

[0033] L'exemple ci-dessous est conforme à la présente invention. La charge initiale utilisée est similaire à celle de l'exemple 1.

[0034] Après un premier traitement d'hydrogénation sélective dans une première étape a), l'essence produite (essence B) est distillée en trois coupes (étape b)).

[0035] L'étape a) est réalisée de la façon suivante : l'essence A est traitée sur un réacteur à lit fixe chargé de catalyseur HR845® à base de nickel et molybdène commercialisé par la société Axens, en présence d'hydrogène. La réaction est réalisée à 165°C, sous une pression de 20 bar (2MPa) et une vitesse spatiale de 4 h⁻¹. Le rapport H₂/charge exprimé en litre d'hydrogène par litre de charge est de 6. L'essence ainsi produite au cours de l'étape a) est l'essence B dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2.

[0036] L'essence B est ensuite fractionnée par distillation en 3 fractions dont les points de coupe sont identiques aux fractions de l'exemple 1.

[0037] Les caractéristiques de l'essence B et des trois coupes finales sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2

	Essence B	PI-55	55-140	140+
Sp Gr	0,7166	0,6518	0,7375	0,8474
azote basique, ppm	13	< 1	6	173
Azote total, ppm	21	< 1	12	230
MAV (mg/g)	0,8	0,2	7	8,1
IBr	98	128,7	93	47
S, ppm	782	< 1	928	2719
Rendement(%pds)	100	27,4	66,7	5,4

[0038] On constate que la fraction PI (point initial de la distillation)-55°C de l'essence B qui concentre les oléfines en C4 et C5 destinées à alimenter l'unité d'éthérification est fortement appauvrie en dioléfines et dépourvue de composés azotés et soufrés. Cette coupe pourra donc être directement utilisée comme charge d'unité d'éthérification, sans qu'il soit nécessaire de mettre en oeuvre une étape complémentaire d'extraction des composés azotés.

[0039] Cet exemple montre qu'il est possible, selon l'invention, de produire une fraction C4-C5 appauvrie en dioléfines et dépourvue de composés azotés sans recourir à une étape d'élimination des composés azotés par lavage mais à une simple distillation. De même, grâce au présent procédé, les composés soufrés ont également été fortement diminués voire totalement éliminés de la fraction PI-55°C de l'essence.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une fraction hydrocarbonée utilisable comme charge d'une unité d'éthérification et contenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés, à partir d'une charge initiale d'hydrocarbures comprenant un mélange d'oléfines, de diènes, de nitriles ainsi que de composés soufrés, ledit procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :

a) une hydrogénation sélective de ladite charge initiale d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et un autre métal du groupe VIB de la classification périodique,

b) un fractionnement par distillation des effluents issus de l'étape a), dans des conditions permettant d'obtenir au moins deux coupes dont

- ladite fraction hydrocarbonée et comprenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés et

- une fraction lourde contenant les hydrocarbures lourds et la majorité des composés azotés et soufrés issu de l'hydrogénation de l'étape a).

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le métal du Groupe VIII est choisi dans le groupe constitué par le

EP 1 445 299 A1

platine, le palladium, le nickel.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le catalyseur contient 1 % poids à 20% poids de nickel déposé sur un support inerte.

5

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le métal du Groupe VIII est le cobalt.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur comprend 1 % poids à 20% poids de métal du groupe VIB.

10

6. Procédé selon l'un des revendications précédentes dans lequel le métal du groupe VIB est le molybdène ou le tungstène.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur opère sous une pression de 0,4 à 5 MPa, à une température de 50 à 300°C avec une vitesse spatiale horaire de la charge de 1 h⁻¹ à 12 h⁻¹.

15

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite hydrogénation est effectuée en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogéner l'ensemble des diènes présents dans la charge initiale d'hydrocarbures.

20

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite fraction hydrocarbonée présente un point d'ébullition supérieur qui est inférieur à 100°C.

10. Procédé selon la revendication 6 dans lequel ledit point d'ébullition est inférieur à 60°C.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 29 0069

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 5 321 163 A (HICKEY THOMAS P ET AL) 14 juin 1994 (1994-06-14) * revendications 1,2 * * colonne 1, ligne 36 - ligne 40 * * colonne 3, ligne 45 - ligne 49 * * colonne 4, ligne 30 - ligne 33 * ---	1,2,9	C10G45/32 C10G69/00 C10G45/38
A	US 5 948 942 A (DJAUADI DJAMAL ET AL) 7 septembre 1999 (1999-09-07) * revendications 21-24 * ---	1,2,4-6	
A	US 6 469 223 B2 (KELLY KEVIN PETER ET AL) 22 octobre 2002 (2002-10-22) * revendications 1,2 * -----	1-3,5-7	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C10G C07C
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 mai 2004	Examineur De Herdt, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : désignation non-écrite P : document intermédiaire			

EPO FORM 1603 08 01 (P041002)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 29 0069

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

28-05-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5321163	A	14-06-1994	AU 669296 B2	30-05-1996
			AU 6743994 A	23-03-1995
			BG 62441 B1	30-11-1999
			BG 99017 A	31-05-1995
			BR 9403443 A	13-06-1995
			CA 2128482 A1	10-03-1995
			CN 1103815 A ,B	21-06-1995
			DE 69410041 D1	10-06-1998
			DE 69410041 T2	03-09-1998
			EP 0643033 A1	15-03-1995
			ES 2116538 T3	16-07-1998
			JP 7173090 A	11-07-1995
			RO 115417 B1	28-02-2000
			RU 2151624 C1	27-06-2000
			US 5431888 A	11-07-1995
US 5948942	A	07-09-1999	US 5663446 A	02-09-1997
			US 5523271 A	04-06-1996
			BR 9803490 A	07-12-1999
			EP 0908235 A2	14-04-1999
			US 5877364 A	02-03-1999
			US 5712415 A	27-01-1998
			DE 19546514 A1	20-06-1996
			FR 2727877 A1	14-06-1996
			JP 2858414 B2	17-02-1999
			JP 9278678 A	28-10-1997
NL 1002802 C2	07-10-1997			
US 6469223	B2	03-01-2002	US 2002002315 A1	03-01-2002

EPC FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82