

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 447 437 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

**18.08.2004 Bulletin 2004/34**

(51) Int Cl.7: **C10G 45/48**, C10G 45/52,  
C10G 45/06, C10G 45/10,  
C10G 45/08, C10G 65/08

(21) Numéro de dépôt: **04290345.0**

(22) Date de dépôt: **10.02.2004**

(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**

• **Albouy, Arnaud**

**75017 Paris (FR)**

• **Vanhaeren, Xavier**

**1332 Genval (BE)**

• **Borg, Françoise**

**92000 Neuilly sur Seine (FR)**

(30) Priorité: **12.02.2003 FR 0301669**

(71) Demandeur: **TotalfinaElf France**  
**92800 Puteaux (FR)**

(74) Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al**

**Cabinet Jolly**

**54, rue de Clichy**

**75009 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

• **Denis, Jean-Christophe**

**92250 La Garenne-Colombes (FR)**

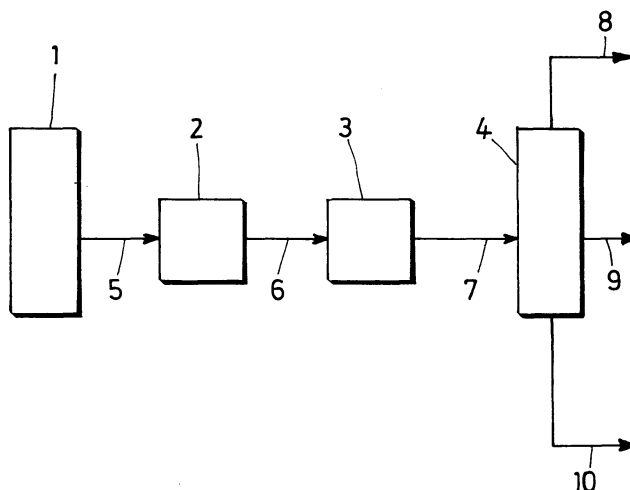
(54) **Procédé de fabrication de fluides hydrocarbonés riches en hydrocarbures naphténiqes**

(57) Ce procédé comprend :

- au moins une étape de soutirage, d'une colonne de fractionnement des effluents d'une unité de conversion sans apport d'hydrogène, d'une coupe d'hydrocarbures dont l'intervalle de distillation selon la norme ASTM D86 est compris entre 100°C et 400°C, et qui contient au moins 70% en volume d'hydrocarbures cycliques insaturés,
- au moins une étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe de manière à obtenir une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm en poids,

- au moins une étape d'hydrogénation contrôlée de ladite coupe désulfurée, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support solide, à une température comprise entre 80°C et 350°C et une pression partielle d'hydrogène comprise entre 30 et 200.10<sup>5</sup> Pa,
- au moins une étape de récupération du fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphténiqes et

ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1% en poids.



**EP 1 447 437 A1**

## Description

**[0001]** L'invention concerne un procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné riche en hydrocarbures naphthéniques. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation de solvants hydrocarbonés non toxiques, non polluants et sans odeur.

**[0002]** Dans la description, l'exemple et les revendications qui suivent, tous les intervalles de distillation cités sont mesurés selon la norme ASTM D-86.

## ETAT DE LA TECHNIQUE

**[0003]** On connaît aujourd'hui de nombreux solvants organiques d'origine pétrolière. Ils sont couramment utilisés dans des applications de nettoyage, d'extraction ou de dilution (pour les peintures ou les encres par exemple).

**[0004]** Ces types de solvants sont obtenus par distillation directe de fractions pétrolières. Les solvants doivent être capables de dissoudre les produits organiques. Ils doivent donc présenter vis-à-vis de ces produits un bon pouvoir solvant.

**[0005]** Le point d'aniline rend compte du pouvoir solvant d'un produit. Il est habituellement mesuré, en °C, par la méthode ISO 2977. Plus le point d'aniline est bas, plus le composé possède un bon pouvoir solvant. Or les hydrocarbures aromatiques ont un point d'aniline bas et sont donc de très bons solvants. Par exemple, le xylène a un point d'aniline de 12°C, le toluène a un point d'aniline de 9°C. Mais les hydrocarbures aromatiques présentent l'inconvénient important d'être très toxiques.

**[0006]** Les solvants obtenus par distillation du pétrole brut contiennent en général une teneur élevée en hydrocarbures aromatiques, ce qui pose le problème de leur grande toxicité.

**[0007]** Par exemple, des coupes pétrolières ayant un intervalle de distillation compris entre 230°C et 300°C, employées comme solvants pour l'encre d'imprimerie, peuvent avoir des teneurs en composés aromatiques de 20 à 30% en poids.

**[0008]** De plus, en raison de leur point d'ébullition élevé, ces composés aromatiques lourds sont difficiles à sécher. En particulier, dans l'encre imprimée, ils ont tendance à s'évaporer très lentement, de sorte qu'ils subsistent longtemps dans les encres, qui peuvent dégager des vapeurs toxiques et des odeurs désagréables lors de leur utilisation.

**[0009]** Selon les applications de ces solvants, il a même parfois été proposé, afin d'augmenter encore leur pouvoir solvant, de leur ajouter d'autres composés aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène : ces composés étant particulièrement dangereux pour l'organisme, leur teneur dans les solvants doit donc être contrôlée.

**[0010]** Le besoin de fabriquer des solvants moins nocifs pour la santé implique de diminuer leur teneur en composés aromatiques. Il faut donc les remplacer par d'autres composés moins toxiques.

**[0011]** Afin de limiter la teneur en composés benzéniques dans les solvants, il a été proposé d'incorporer dans ces derniers des paraffines non toxiques. Mais dans ce cas, d'autres problèmes se posent, tels que la diminution du pouvoir solvant ou la solidification des produits à basse température (5-7 °C).

**[0012]** La substitution des composés aromatiques dans les solvants suppose qu'on les remplace par d'autres composés, non seulement moins toxiques, mais qui conservent aussi un point d'aniline faible, afin de maintenir un bon pouvoir solvant. Les hydrocarbures naphthéniques sont apparus comme une bonne alternative aux composés aromatiques, en raison de leur bon pouvoir solvant et de leur faible toxicité.

**[0013]** Afin de résoudre les problèmes de toxicité et de pollution induits par la fabrication des solvants décrits ci-dessus, et cela sans perte significative du pouvoir solvant, le brevet US N° 3 996 306 divulgue un procédé de fabrication de solvants hydrocarbonés non polluants et non toxiques. Ainsi, il s'agit d'obtenir des hydrocarbures cycloparaffiniques par hydrogénation catalytique d'hydrocarbures aromatiques.

**[0014]** Plus particulièrement, ce procédé consiste à sélectionner des coupes pétrolières riches en certains composés aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène ou encore le naphthalène, à les soumettre à une distillation pour obtenir des concentrés de ces différents produits aromatiques purs, et enfin à hydrogéner ces concentrés aromatiques pour obtenir les cycloparaffines correspondantes.

**[0015]** Par exemple, ce brevet décrit un procédé de fabrication du cyclohexane qui comprend les étapes de :

- (a) distillation d'une coupe pétrolière riche en benzène, pour obtenir une coupe de coeur contenant le benzène,
- (b) extraction au solvant de la coupe de coeur contenant le benzène, pour séparer le benzène des composés paraffiniques et naphthéniques contenus dans ladite coupe de coeur,
- (c) récupération du solvant enrichi en benzène,
- (d) séparation du solvant, d'une part, et du benzène, d'autre part, par distillation,
- (e) récupération du benzène d'une pureté d'au moins 99%,
- (f) hydrogénation du benzène sur catalyseur non acide contenant du platine et/ou du palladium, de l'étain, du rhodium et un métal alcalin.

**[0016]** Ce procédé, mettant en oeuvre de nombreuses étapes, présente l'inconvénient d'être compliqué et coûteux. Il nécessite des investissements importants dans les raffineries, où il faut prévoir des équipements spécifiques pour la fabrication, l'extraction du concentré aromatique intermédiaire et son hydrogénation.

**[0017]** Il apparaît donc que l'état de la technique antérieure ne propose que des procédés insatisfaisants au regard des contraintes qui existent aujourd'hui, aussi bien en matière de santé et d'environnement qu'en termes économiques pour les raffineries. Aucun des procédés existants ne permet de produire de manière simple et économique des solvants hydrocarbonés non toxiques et non polluants.

## EXPOSE DE L'INVENTION

**[0018]** La présente invention vise précisément à remédier aux inconvénients des procédés de la technique antérieure. Ces inconvénients sont, d'une part, la toxicité et le caractère polluant des solvants organiques issus du raffinage du pétrole et utilisés jusqu'à présent et, d'autre part, la complexité et la nécessité d'investissements importants que requiert la mise en oeuvre de procédés de fabrication de solvants non polluants.

**[0019]** Notamment, l'invention vise à proposer un procédé qui permet, de manière à la fois simple et économique, de préparer des solvants non polluants à base d'hydrocarbures naphthéniques. On entend par hydrocarbures naphthéniques (ou naphthènes) les molécules hydrocarbonées comprenant au moins un cycle saturé, également appelées cyclo-paraffines.

**[0020]** A cette fin, l'invention a pour premier objet un procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphthéniques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1% en poids, caractérisé en ce qu'il comprend:

(a) au moins une étape de soutirage, d'une colonne de fractionnement des effluents d'une unité de conversion sans apport d'hydrogène, d'une coupe d'hydrocarbures dont l'intervalle de distillation est compris dans une gamme allant de 100°C à 400 °C et qui contient au moins 70% en volume d'hydrocarbures cycliques insaturés,

(b) au moins une étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe, de manière à obtenir une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm en poids,

(c) au moins une étape d'hydrogénation contrôlée de ladite coupe désulfurée, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support solide, à une température comprise entre 80°C et 350°C et une pression partielle d'hydrogène comprise entre 30 et 200.10<sup>5</sup> Pa,

(d) au moins une étape de récupération du fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphthéniques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1% en poids issu de l'étape (c).

**[0021]** De plus, l'invention a pour second objet un dispositif spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus.

**[0022]** La présente invention a pour troisième objet l'application du procédé décrit ci-dessus pour la fabrication de fluides hydrocarbonés naphthéniques non toxiques et non polluants, pouvant trouver des applications dans différents domaines.

**[0023]** L'invention a enfin pour objet un produit hydrocarboné contenant au moins 70 % en poids d'hydrocarbures naphthéniques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1 % en poids, susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus.

**[0024]** Le procédé selon l'invention présente un premier avantage : être plus simple et plus efficace que les procédés connus pour la préparation de solvants riches en hydrocarbures naphthéniques. En effet, il ne nécessite pas d'investissements spécifiques dans les raffineries et ne demande pas l'intervention de solvants annexes qui peuvent être des produits chers. Par rapport aux procédés de l'art antérieur, le procédé de l'invention permet de diminuer les coûts de fabrication des solvants riches en naphthènes.

**[0025]** Le procédé selon l'invention présente un deuxième avantage très important : celui de permettre la valorisation de coupes de raffinerie de plus en plus difficiles à valoriser. Il s'agit des coupes essence et gazole issues du craquage catalytique, riches en hydrocarbures aromatiques, et qui sont difficiles à intégrer aux pools carburants, en raison des spécifications de plus en plus sévères concernant les teneurs autorisées en composés aromatiques.

**[0026]** Ce procédé présente donc un double avantage : d'une part, il utilise une coupe difficile à valoriser en raison de sa teneur en composés aromatiques et, d'autre part, il conduit à un produit à forte valeur ajoutée, non toxique et respectueux de l'environnement.

**[0027]** De manière connue en soi, les industries pétrolière et pétrochimique ont recours à des procédés de conversion des charges lourdes d'hydrocarbures, dans lesquels des molécules hydrocarbonées à haut poids moléculaire et à point d'ébullition élevé sont scindées en molécules plus petites, qui peuvent bouillir dans des domaines de températures plus faibles, convenant à l'usage recherché.

**[0028]** Parmi eux, certains procédés de conversion sont mis en oeuvre sans apport d'hydrogène. Par procédés de conversion sans apport d'hydrogène, on entend notamment, mais de manière non limitative, les procédés de craquage, qu'il soit thermique ou catalytique, les procédés de viscoréduction ou encore le vapocraquage.

**[0029]** En particulier, l'industrie pétrolière dispose de procédés dits de craquage à l'état fluide. Dans ce type de procédés, la charge d'hydrocarbures, généralement pulvérisée sous forme de fines gouttelettes, est mise en contact avec des particules caloporteuses à haute température qui circulent dans le réacteur sous forme de lit fluidisé, c'est à dire en suspension plus ou moins dense au sein d'un fluide gazeux assurant ou assistant leur transport. Au contact des particules chaudes, il se produit une vaporisation de la charge, suivie du craquage des molécules d'hydrocarbures. La réaction de craquage est de type thermique lorsque les particules ont uniquement une fonction caloporteuse. Elle est de type catalytique lorsque les particules ont également une fonction catalytique, c'est à dire qu'elles présentent des sites actifs favorisant la réaction de craquage. C'est le cas dans le procédé de craquage catalytique à l'état fluide (dénommé procédé FCC, de l'anglais « Fluid Catalytic Cracking »).

**[0030]** Le vapocraquage, utilisé en pétrochimie, est un procédé de conversion des hydrocarbures qui est mis en oeuvre sans apport d'hydrogène et sans catalyseur, mais en présence de vapeur d'eau et à haute température (environ 800°C). Il permet en particulier, à partir d'hydrocarbures légers, appelés naphtas, de produire de l'éthylène et du propylène.

**[0031]** La première étape du procédé selon l'invention consiste à soutirer d'une colonne de fractionnement des effluents d'une unité de conversion sans apport d'hydrogène une coupe d'hydrocarbures, dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme allant de 100°C à 400 °C.

**[0032]** De préférence, la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de cette première étape est issue d'une unité de craquage catalytique, ou encore elle est issue d'une unité de vapocraquage.

**[0033]** De manière également préférée, la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de cette première étape a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 135°C à 330°C.

**[0034]** De manière plus préférée la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de cette première étape a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 145°C à 260°C.

**[0035]** La coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique sélectionnée pour la première étape du procédé de l'invention est riche en composés cycliques insaturés. Elle contient au moins 70% en volume de composés cycliques insaturés.

**[0036]** Notamment les composés cycliques insaturés présents dans cette coupe peuvent être des composés aromatiques, des composés thiophéniques ou benzothiophéniques, des composés azotés cycliques insaturés, des composés soufrés cycliques insaturés, des cyclo-oléfines.

**[0037]** De préférence, les composés cycliques insaturés sont des composés aromatiques ou des cyclo-oléfines.

**[0038]** La deuxième étape du procédé selon l'invention consiste à soumettre la coupe d'hydrocarbures soutirée de l'unité de craquage catalytique à une hydrodésulfuration en présence d'un catalyseur et en présence d'hydrogène.

**[0039]** Cette étape, est destinée à désulfurer au moins en partie la coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique, de manière à en éliminer les composés qui pourraient constituer des poisons pour le catalyseur d'hydrogénation utilisé lors de la troisième étape du procédé.

**[0040]** Le catalyseur d'hydrodésulfuration utilisé est constitué d'un support solide et d'une phase active.

**[0041]** La phase active contient au moins un métal de la classification périodique des éléments.

**[0042]** De préférence, le métal peut être choisi parmi les métaux du groupe VI, les métaux du groupe VIII ou leurs mélanges, sur un support à base d'un ou plusieurs oxydes réfractaires préférentiellement l'alumine, la silice et/ou leurs mélanges.

**[0043]** Ces catalyseurs d'hydrodésulfuration bien connus de l'homme du métier peuvent être utilisés lors de cette étape mais après sulfuration. Par exemple, on peut utiliser des catalyseurs de type cobalt-molybdène (CoMo), nickel-molybdène (NiMo) ou encore nickeltungstène, qui sont sulfurés *in situ* ou *ex situ*.

**[0044]** Un autre catalyseur particulièrement efficace pour réaliser l'étape d'hydrodésulfuration selon le procédé de l'invention est constitué, d'une part, d'un support solide comprenant une silice-alumine dispersée dans un liant d'alumine et, d'autre part, d'une phase active comprenant une combinaison de platine et de palladium contenant au moins 0,1% en poids de chacun d'eux et, de préférence, de 0,25 à 1 % en poids.

**[0045]** De préférence, le support solide contient entre 15% et 30% en poids de liant d'alumine par rapport au poids total de la silice-alumine et du liant d'alumine, et la silice-alumine contient entre 15% et 30% en poids d'alumine.

**[0046]** L'étape d'hydrodésulfuration est réalisée dans des conditions permettant d'obtenir une coupe d'hydrocarbures désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 50 ppm en poids.

**[0047]** De préférence, l'hydrodésulfuration est réalisée dans des conditions permettant d'obtenir une coupe d'hydrocarbures désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 10 ppm en poids et, encore plus préférentiellement, inférieure ou égale à 2 ppm en poids.

**[0048]** La troisième étape du procédé de l'invention consiste à soumettre la coupe d'hydrocarbures désulfurée à une hydrogénation contrôlée en présence d'un catalyseur et d'hydrogène.

**[0049]** Cette étape a pour but de transformer au moins en partie les hydrocarbures cycliques insaturés présents en grande quantité dans la coupe désulfurée en composés naphténiques.

**[0050]** Le catalyseur d'hydrogénation utilisé est constitué d'un support solide et d'une phase active.

**[0051]** Le support solide peut être tout oxyde minéral réfractaire et avantageusement choisi parmi les silices, les alumines et les silices-alumines.

**[0052]** De préférence, le support solide est une alumine désactivée.

**[0053]** La phase active contient au moins un métal hydrogénant de la classification périodique des éléments.

**[0054]** De préférence, le métal hydrogénant peut être choisi parmi les métaux du groupe VIII.

**[0055]** De préférence, le métal hydrogénant est choisi parmi le nickel, le palladium, le platine ou leurs mélanges.

**[0056]** De manière préférée, le métal hydrogénant peut être le nickel. Dans ce cas, la teneur du catalyseur d'hydrogénation en nickel est comprise entre 10% et 70% en poids.

**[0057]** Elle est de préférence comprise entre 20% et 30% en poids en phase très dispersée (catalyseur obtenu par imprégnation) et entre 40% et 65% en poids en phase classique (catalyseur obtenu par extrusion). Dans ce cas, l'étape d'hydrogénation contrôlée a lieu à une température comprise entre 80°C et 250°C, de préférence comprise entre 100°C et 240°C.

**[0058]** De manière également préférée, le métal hydrogénant peut être un métal noble, tel que le platine, le palladium ou leurs mélanges. Dans ce cas, la teneur du catalyseur d'hydrogénation en métal hydrogénant est comprise entre 0,1% et 5% en poids. Elle est de préférence comprise entre 0,1% et 1,5% en poids.

**[0059]** Dans ce cas, l'étape d'hydrogénation a lieu à une température comprise entre 150°C et 330°C.

**[0060]** Le rapport  $H_2/HC$  (hydrogène sur hydrocarbures) est compris entre 100 et 1000 inclus.

**[0061]** La pression partielle d'hydrogène lors de l'hydrogénation contrôlée est comprise entre 30 et 200.10<sup>5</sup> Pa.

**[0062]** De préférence la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 50 et 160.10<sup>5</sup> Pa.

**[0063]** Les conditions d'hydrogénation sont contrôlées de manière à hydrogéner sélectivement les hydrocarbures cycliques insaturés en naphtés.

**[0064]** De préférence, les conditions d'hydrogénation sont contrôlées de manière à hydrogéner sélectivement les hydrocarbures aromatiques en naphtés.

**[0065]** Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, l'étape d'hydrogénation contrôlée est suivie d'une étape de fractionnement par distillation de la coupe hydrogénée, pour obtenir plusieurs coupes ayant des intervalles de distillation plus étroits.

**[0066]** Ainsi, selon un mode préféré de l'invention on peut notamment sélectionner des coupes d'hydrocarbures issues de l'étape d'hydrogénation contrôlée telles qu'une coupe légère dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 100-205°C, une coupe intermédiaire dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 170-270°C et une coupe lourde dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 200-400°C.

**[0067]** De manière encore plus préférée, l'étape de fractionnement peut consister à sélectionner des coupes ayant des intervalles de distillation dont l'amplitude est inférieure ou égale à 55°C, de préférence inférieure ou égale à 30°C.

**[0068]** Le choix de coupes d'hydrocarbures plus fines permet d'obtenir des produits finaux ayant des propriétés spécifiques, pouvant trouver des applications diverses et être valorisés dans des domaines différents.

**[0069]** Les produits issus de la coupe légère, dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 100-205°C peuvent être valorisés notamment comme solvants, par exemple pour les peintures et les vernis. Ils peuvent aussi trouver des applications pour le dégraissage des métaux.

**[0070]** Les produits issus de la coupe intermédiaire, dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 170-270°C, peuvent notamment trouver des applications comme solvants de peintures et vernis, comme agents de dégraissage des métaux ou encore comme agents de laminage de l'aluminium.

**[0071]** Enfin, les produits issus de la coupe lourde dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 200-400°C peuvent être utilisés notamment comme solvants pour encre d'imprimerie ou comme remplaçants des huiles silicones dans les mastics silicones.

**[0072]** Les applications des produits obtenus par le procédé de l'invention ne sont pas limitées aux utilisations mentionnées ci-dessus.

## EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

**[0073]** L'invention sera mieux comprise à l'aide de la figure 1 annexée, représentant schématiquement un dispositif de fabrication de solvant naphténiq

**[0074]** Dans une première étape, la charge hydrocarbonée contenant au moins 70% en volume de composés cycliques insaturés est soutirée, par la ligne 5, d'une colonne 1 de fractionnement des effluents d'une unité de craquage catalytique non représentée sur la figure.

**[0075]** La charge riche en composés cycliques insaturés est injectée par la ligne 5 dans une unité 2 d'hydrodésulfuration, où elle subit une désulfuration en présence d'un catalyseur de désulfuration et d'hydrogène, pour produire

## EP 1 447 437 A1

une coupe au moins partiellement désulfurée, soutirée par la ligne 6.

**[0076]** La coupe désulfurée est injectée par la ligne 6 dans une unité 3 d'hydrogénation contrôlée, où elle subit une hydrogénation contrôlée en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'hydrogène, pour produire une coupe d'hydrocarbures contenant au moins 70% en poids de naphthènes, soutirée par la ligne 7.

**[0077]** Cette coupe d'hydrocarbures riche en naphthènes peut ensuite être envoyée par la ligne 7 vers une colonne 4 de séparation pour être fractionnée en plusieurs coupes ayant des intervalles de distillation plus étroits. Une fraction légère peut être soutirée par la ligne 8, une fraction intermédiaire par la ligne 9, et une fraction lourde par la ligne 10, pour être ensuite valorisées dans différentes applications.

### EXEMPLE

**[0078]** L'exemple qui suit vise uniquement à illustrer l'invention, et ne saurait en limiter la portée.

**[0079]** On traite selon le procédé de l'invention une coupe d'hydrocarbures issue de craquage catalytique, dont les caractéristiques sont reportées dans les Tableaux 1 et 2 ci-dessous.

TABLEAU 1 :

Distillation ASTM D86 de la coupe à traiter.	
Coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique	
% distillé (volume)	Température (°C)
Point initial	142
5	154
10	158
50	177
70	185
90	203
95	219
Point final	234

TABLEAU 2 :

Caractéristiques de la coupe à traiter.	
Coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique	
Caractéristiques	Valeurs
Densité à 15°C	0,8417
Teneur en naphthènes (% en poids)	8,0
Teneur en aromatiques (% en poids)	75,3
Teneur en cyclo-oléfines (% en poids)	3,2
Indice de brome (mg Br / 100g)	3499
Teneur en composés soufrés (% en poids)	0,076
Point d'aniline (°C)	23

**[0080]** Les conditions opératoires des différentes étapes du traitement sont reportées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3 :

Conditions opératoires	
HYDRODESULFURATION	
Catalyseur	CoMo sur alumine

## EP 1 447 437 A1

TABLEAU 3 : (suite)

Conditions opératoires	
HYDRODESULFURATION	
Pression partielle H <sub>2</sub> (10 <sup>5</sup> Pa)	58,6
Température (°C)	315
HYDROGENATION CONTROLEE	
Catalyseur	Ni sur alumine
Pression partielle H <sub>2</sub> (10 <sup>5</sup> Pa)	51
Température (°C)	130
Rapport H <sub>2</sub> /HC (Nlitre/litre)	300

**[0081]** Dans le cas de cet exemple, la coupe traitée n'a pas été fractionnée dans une colonne de distillation après l'étape d'hydrogénation contrôlée.

**[0082]** Les caractéristiques du fluide hydrocarboné obtenu sont consignées dans le Tableau 4.

TABLEAU 4 :

Caractéristiques du fluide hydrocarboné obtenu.	
Caractéristiques	Valeurs
Densité à 15°C	0,7856
Teneur en naphthènes (% en poids)	86,5
Teneur en aromatiques (ppm en poids)	100
Indice de brome (mg Br/ 100g)	36
Teneur en composés soufrés (ppm en poids)	0,4
Point d'aniline (°C)	56,4

**[0083]** Dans les Tableaux 2 et 4 :

- Le point d'aniline est mesuré par la méthode ISO 2977,
- L'indice de brome est mesuré par la méthode ASTM D2710.

**[0084]** Cette méthode détermine le taux de composés réactifs au brome présents dans une coupe hydrocarbonée. Elle permet ainsi de déterminer le taux de composés insaturés présents dans la coupe.

**[0085]** Plus la coupe hydrocarbonée est riche en composés insaturés, plus l'indice de brome est élevé.

**[0086]** Les résultats du Tableau 4 ci-dessus montrent que le procédé de l'invention a permis de fabriquer, à partir d'une coupe très aromatique (75,3 % en poids), un produit hydrocarboné apte à être valorisé comme solvant non toxique et non polluant.

**[0087]** En effet, le produit final obtenu ne contient plus que 100 ppm en poids de composés aromatiques et moins de 1 ppm en poids de composés soufrés. Il est débarrassé des composés toxiques présents dans la coupe initiale.

**[0088]** Une grande partie des composés insaturés présents dans la coupe initiale ont disparu, en particulier les composés aromatiques, transformés en composés naphthéniques.

**[0089]** Cette forte teneur en composés naphthéniques lui permet néanmoins de présenter un bon pouvoir solvant et ainsi d'être valorisé en tant que tel.

### Revendications

1. Procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphthéniques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1% en poids, **caractérisé en ce qu'il comprend** :

(a) au moins une étape de soutirage, d'une colonne de fractionnement des effluents d'une unité de conversion sans apport d'hydrogène, d'une coupe d'hydrocarbures dont l'intervalle de distillation est compris dans une gamme allant de 100°C à 400 °C et qui contient au moins 70% en volume d'hydrocarbures cycliques insaturés,  
 (b) au moins une étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe, de manière à obtenir une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm en poids,  
 (c) au moins une étape d'hydrogénation contrôlée de ladite coupe désulfurée, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support solide, à une température comprise entre 80°C et 350°C et une pression partielle d'hydrogène comprise entre 30 et 200.10<sup>5</sup> Pa,  
 (d) au moins une étape de récupération du fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphéniques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1% en poids issu de l'étape (c).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'unité de conversion sans apport d'hydrogène est une unité de craquage catalytique.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'unité de conversion sans apport d'hydrogène est un vapocraqueur.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la coupe d'hydrocarbures soustrée lors de l'étape (a) a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 135°C à 330°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la coupe d'hydrocarbures soustrée lors de l'étape (a) a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 145°C à 260°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures cycliques insaturés présents dans la coupe d'hydrocarbures soustrée lors de l'étape (a) appartiennent au groupe constitué par les composés aromatiques, les composés thiophéniques, les composés benzothiophéniques, les composés soufrés cycliques insaturés, les composés azotés cycliques insaturés, les cyclo-oléfines et leurs mélanges.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures cycliques insaturés présents dans la coupe d'hydrocarbures soustrée à l'étape (a) sont des composés aromatiques et/ou des cyclo-oléfines.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'étape d'hydrodésulfuration à laquelle est soumise la coupe d'hydrocarbures conduit à une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 10 ppm en poids.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'étape d'hydrodésulfuration à laquelle est soumise la coupe d'hydrocarbures conduit à une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 2 ppm en poids.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un métal choisi parmi les métaux du groupe VI, les métaux du groupe VIII ou leurs mélanges, sur un support à base d'un ou de plusieurs oxydes réfractaires, préférentiellement l'alumine, la silice et/ou leurs mélanges.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend :

- une phase active comprenant une combinaison de platine et de palladium contenant au moins 0,1% en poids de chacun d'eux et, de préférence, de 0,25 à 1% en poids,
- un support solide comprenant une silice-alumine dispersée dans un liant alumine, ledit support contenant entre 15% et 30% en poids de liant alumine par rapport au poids total de la silice-alumine et du liant alumine, et ladite silice-alumine contenant entre 15% et 30% en poids d'alumine.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les conditions de l'hydrogénation contrôlée sont choisies de manière à hydrogéner sélectivement les hydrocarbures aromatiques en naphènes.



13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les conditions de l'hydrogénation contrôlée sont choisies de manière à obtenir un fluide hydrocarboné ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 0,1% en poids.
- 5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** les conditions de l'hydrogénation contrôlée sont choisies de manière à obtenir un fluide hydrocarboné ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 500 ppm en poids.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrogénation contient au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel, le platine et le palladium.
16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrogénation contient au moins du nickel.
- 15 17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la température d'hydrogénation est comprise entre 80°C et 250°C.
18. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la température d'hydrogénation est comprise entre 100°C et 240°C.
- 20 19. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrogénation contient au moins du platine et/ou du palladium et **en ce que** la température d'hydrogénation est comprise entre 150°C et 330°C.
- 25 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que** l'hydrogénation contrôlée a lieu sous une pression partielle d'hydrogène comprise entre 50 et 160.10<sup>5</sup> Pa.
- 30 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** l'hydrogénation contrôlée est suivie d'une étape de fractionnement par distillation de la coupe hydrogénée, de manière à obtenir au moins une coupe étroite ayant un intervalle de distillation dont l'amplitude est inférieure ou égale à 55°C.
- 35 22. Procédé selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** l'on réalise l'étape de fractionnement de manière à obtenir au moins une coupe étroite ayant un intervalle de distillation dont l'amplitude est inférieure ou égale à 30°C.
- 40 23. Dispositif utilisable notamment pour la fabrication d'un fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphténiques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1% en poids, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une colonne (1) de fractionnement des effluents d'une unité de craquage catalytique, connectée à au moins un réacteur (2) d'hydrodésulfuration, ce dernier étant connecté à au moins un réacteur (3) d'hydrogénation.
- 45 24. Dispositif selon la revendication 23, **caractérisé en ce qu'il** comprend :  
 - au moins une colonne (1) de fractionnement des effluents d'une unité de craquage catalytique comprenant des moyens (5) de soutirage de la coupe hydrocarbonée riche en composés cycliques insaturés,  
 - au moins un moyen d'acheminement de la coupe hydrocarbonée riche en composés cycliques insaturés vers le réacteur d'hydrodésulfuration,  
 - au moins un réacteur (2) d'hydrodésulfuration comprenant des moyens (6) de soutirage de la coupe désulfurée,  
 - au moins un moyen d'acheminement de la coupe désulfurée vers le réacteur d'hydrogénation,  
 - au moins un réacteur (3) d'hydrogénation comprenant des moyens (7) de soutirage du fluide hydrocarboné riche en naphtènes.
- 50 25. Dispositif selon l'une des revendications 23 ou 24, **caractérisé en ce qu'il** comprend une colonne (4) de fractionnement du fluide hydrocarboné riche en naphtènes en plusieurs coupes d'intervalles de distillation plus étroits.
- 55 26. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 22, à la fabrication d'un fluide hydrocarboné utilisable notamment comme solvant pour les peintures, les vernis ou les encres d'imprimerie, comme agent de dégraissage ou de laminage pour les métaux, ou comme remplaçant des huiles silicones dans les mastics silicones.
27. Produit hydrocarboné contenant au moins 70 % en poids d'hydrocarbures naphténiques et ayant une teneur en

## EP 1 447 437 A1

hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 1 % en poids, susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

5

10

15

20

25

30

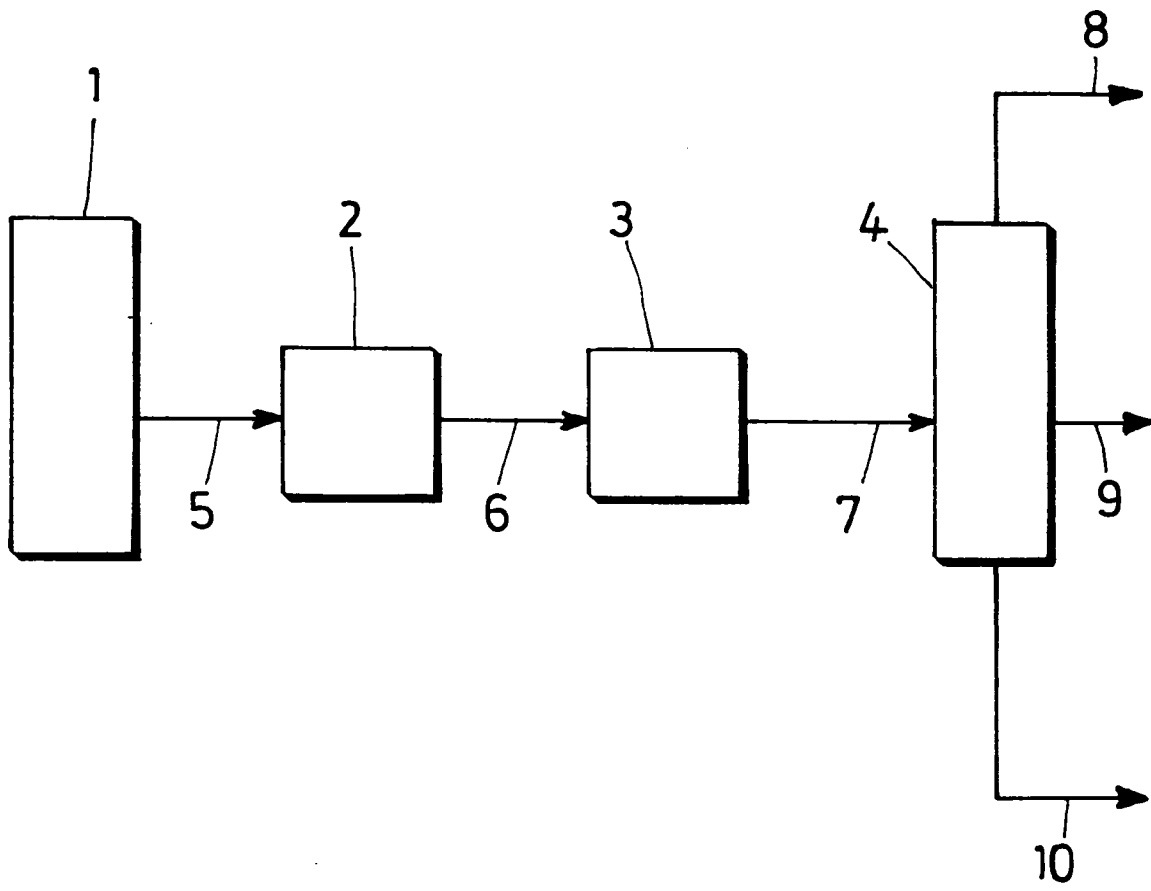
35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 04 29 0345

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)
X	US 6 210 561 B1 (BRADOW CARL W ET AL) 3 avril 2001 (2001-04-03) * revendication 1; exemple 3; tableaux 7,8 * * colonne 3, ligne 14-30 * * colonne 4, ligne 21-39 * * colonne 8, ligne 24-34 * ---	1-26	C10G45/48 C10G45/52 C10G45/06 C10G45/10 C10G45/08 C10G65/08
X	US 4 875 992 A (HAMNER GLEN P) 24 octobre 1989 (1989-10-24) * revendications 1,2,4,5,14,16; figure; exemple 1; tableau IB * * colonne 3, ligne 19-58 * * colonne 4, ligne 16-20 * * colonne 6, lignes 24-30 et 39-44 * ---	1-26	
X	US 6 103 106 A (HANTZER SYLVAIN S ET AL) 15 août 2000 (2000-08-15) * colonne 15, ligne 66 - colonne 16, ligne 8 * ---	27	
A	US 3 236 764 A (DEN HERDER MARVIN J ET AL) 22 février 1966 (1966-02-22) * revendications 1-4; figure 1 * * colonne 1, ligne 47-49 * * colonne 2, ligne 53-60 * * colonne 3, ligne 69 - colonne 4, ligne 8 * * colonne 6, ligne 12-16 * ---	1-26	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C10G
A	GB 834 776 A (BATAAFSCHE PETROLEUM) 11 mai 1960 (1960-05-11) * revendications 1,2,5,8,9,17; figure; exemples I,II * * page 2, lignes 5-9 et 72-78 * * page 3, lignes 44-49, 64-69, 76-79 et 104-120 * --- -/-	1-26	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>MUNICH</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>5 avril 2004</b>	Examineur <b>Harf, J</b>
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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 &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 04 29 0345

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	GB 838 751 A (BRITISH PETROLEUM CO) 22 juin 1960 (1960-06-22) * revendications 1,2 * * page 1, lignes 9-14 et 45-64 * * page 1, ligne 89 - page 2, ligne 10 * * page 2, ligne 24-28 * ---	1-26	
A	GB 1 332 666 A (BRITISH PETROLEUM CO) 3 octobre 1973 (1973-10-03) * revendication 1; figure 1; tableau 1 * * page 2, ligne 55-92 * * page 3, ligne 3-7 * * page 3, ligne 93-115 * ---	1-26	
A	US 6 136 181 A (ZIEMER JAMES N) 24 octobre 2000 (2000-10-24) * colonne 2, ligne 60 - colonne 3, ligne 22 * * colonne 4, lignes 34-38 et 54-56 * -----	11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
MUNICH		5 avril 2004	Harf, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

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

EP 04 29 0345

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.

05-04-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6210561	B1	03-04-2001	AU 719599 B2	11-05-2000
			AU 3983497 A	06-03-1998
			AU 717657 B2	30-03-2000
			AU 3984197 A	06-03-1998
			CA 2262392 A1	19-02-1998
			CA 2262492 A1	19-02-1998
			CN 1230975 A ,B	06-10-1999
			CN 1230976 A ,B	06-10-1999
			DE 69707709 D1	29-11-2001
			DE 69707709 T2	20-06-2002
			DE 69718203 D1	06-02-2003
			DE 69718203 T2	13-11-2003
			EP 0948582 A1	13-10-1999
			EP 0951524 A1	27-10-1999
			ES 2185978 T3	01-05-2003
			ES 2165624 T3	16-03-2002
			JP 2002501551 T	15-01-2002
			JP 2001521556 T	06-11-2001
			WO 9806794 A1	19-02-1998
			WO 9806795 A1	19-02-1998
			US 6190533 B1	20-02-2001
US 4875992	A	24-10-1989	AUCUN	
US 6103106	A	15-08-2000	US 5928498 A	27-07-1999
US 3236764	A	22-02-1966	AUCUN	
GB 834776	A	11-05-1960	FR 1217096 A	02-05-1960
GB 838751	A	22-06-1960	AUCUN	
GB 1332666	A	03-10-1973	FR 2109774 A5	26-05-1972
			IT 944720 B	20-04-1973
US 6136181	A	24-10-2000	AU 731718 B2	05-04-2001
			AU 3497897 A	09-02-1998
			CA 2260240 A1	22-01-1998
			CN 1431279 A	23-07-2003
			CN 1228718 A ,B	15-09-1999
			DE 69708872 D1	17-01-2002
			DE 69708872 T2	11-04-2002
			EA 1407 B1	26-02-2001
			EP 0912243 A1	06-05-1999
			ID 17593 A	15-01-1998
			WO 9802242 A1	22-01-1998

EPO FORM P0480

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

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

EP 04 29 0345

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.

05-04-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6136181            A		US            6030921 A	29-02-2000
-----			

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