

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 602 637 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.12.2005 Bulletin 2005/49

(51) Int Cl. 7: C07C 7/144

(21) Numéro de dépôt: 05291116.1

(22) Date de dépôt: 24.05.2005

(84) Etats contractants désignés:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

Etats d'extension désignés:

AL BA HR LV MK YU

(30) Priorité: 04.06.2004 FR 0406096

(71) Demandeur: Institut Français du Pétrole
92852 Rueil Malmaison Cédex (FR)

(72) Inventeurs:

- Briot, Patrick
38260 Pommier de Beaurepaire (FR)
- Baudot, Arnaud
69003 Lyon (FR)
- Couvard, Vincent
69120 Vaulx en Velin (FR)
- Methivier, Alain
78160 Marly Le Roi (FR)

(54) Procédé d'amelioration de coupes essences et de transformation en gazoles

(57) L'invention concerne un procédé de transformation d'une charge d'hydrocarbures comprenant des oléfines linéaires et ramifiées comprenant les étapes suivantes:

- une étape de séparation par membrane de la charge hydrocarbonée dans des conditions permettant de produire une coupe β contenant la majorité des oléfines linéaires présentes dans ladite charge, et une coupe γ contenant la majorité des oléfines ramifiées,
- une étape de traitement des oléfines linéaires contenues dans les effluents issus de l'étape de séparation sur membrane (coupe β) dans des conditions d'oligomérisation modérées,
- une étape de séparation par distillation des effluents issus de l'étape d'oligomérisation en au moins deux coupes,
- une étape d'hydrogénéation de la coupe η dans des conditions d'obtention d'un gazole à fort indice de cétane.

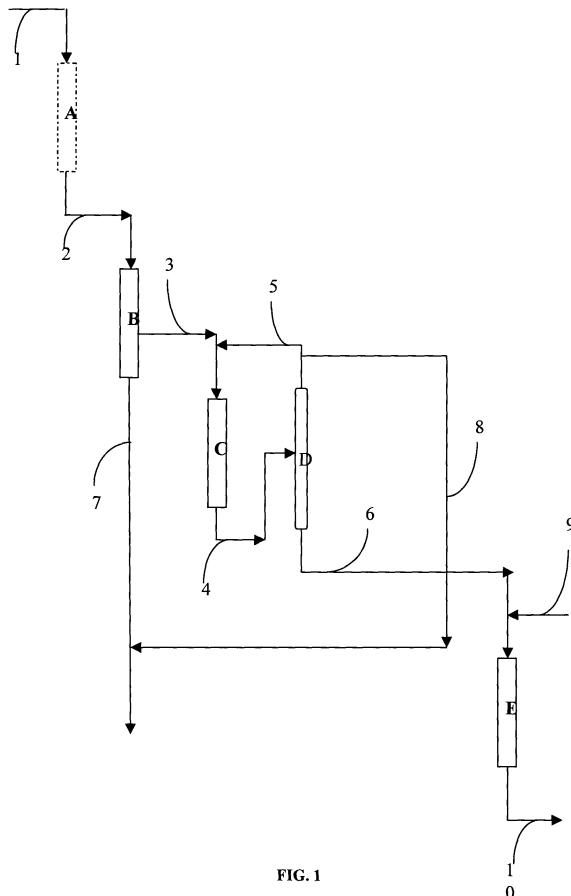


FIG. 1

DescriptionDOMAINE DE L'INVENTION

5 [0001] La présente invention se rapporte à un procédé permettant de façon simple et économique de moduler les productions respectives d'essence et de gazole. Plus précisément, selon le procédé objet de la présente demande, il est possible de transformer une charge initiale d'hydrocarbures comprenant de 4 à 15 atomes de carbone, et de préférence de 4 à 11 atomes de carbone, en une fraction essence d'indice d'octane amélioré par rapport à celui de la charge, et une fraction gazole à fort indice de cétane.

10 [0002] Il est connu (Carburants et Moteurs de J.C. Guibet, Edition Technip, tome I (1987)) que la nature chimique des oléfines contenues dans les essences contribue fortement à l'indice d'octane desdites essences. Les oléfines peuvent être classées pour cette raison en deux catégories distinctes :

- 15 a) les oléfines ramifiées qui possèdent de bons indices d'octane. Cet indice d'octane augmente avec le nombre de ramifications et diminue avec la longueur de chaîne.
b) les oléfines linéaires qui possèdent un faible indice d'octane et cet indice d'octane diminue fortement avec la longueur de chaîne.

20 [0003] Le but de la présente invention est, à partir d'une coupe essence ayant de 4 à 15 atomes de carbone, et préférentiellement de 4 à 11 atomes de carbone de produire une coupe essence à indice d'octane amélioré par rapport à celui de la coupe de départ, et une coupe gazole d'indice de cétane au moins égal à 35, et préférentiellement supérieur à 45.

25 [0004] Par ailleurs, les effluents issus des procédés de conversion de résidus plus ou moins lourds de la distillation atmosphérique ou sous vide du pétrole brut tels que, par exemple, les coupes essences issues du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), ont une teneur en oléfines généralement comprise entre 10 et 80%.

[0005] Lesdits effluents entrent dans la composition des essences commerciales à hauteur de 20 à 40% selon l'origine géographique (27% en Europe de l'Ouest et 36% aux USA).

[0006] Il est vraisemblable que dans le cadre de la protection de l'environnement, les normes concernant les essences commerciales soient orientées dans les années à venir vers une réduction de plus en plus sévère de la teneur en oléfines autorisées dans les dites essences.

[0007] Il découle des différents points qui précèdent que la production d'essences à faible taux d'oléfines, mais conservant un indice d'octane acceptable ne pourra se faire qu'en sélectionnant comme base pour essence, exclusivement ou en très fortes proportions, les oléfines ramifiées à fort indice d'octane.

[0008] L'un des objets de la présente invention est de séparer d'une charge essence initiale les oléfines linéaires des oléfines ramifiées.

[0009] Un autre objet de la présente invention est de fournir une solution permettant une flexibilité accrue de la gestion des produits issus la raffinerie.

[0010] Plus précisément, l'utilisation du présent procédé peut permettre de façon avantageuse de moduler les proportions essence/gazole obtenues en sortie de raffinerie suivant les besoins du marché.

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

[0011] On connaît différents procédés de transformation des oléfines permettant d'augmenter leur indice d'octane.

45 [0012] Par exemple, on peut citer l'alkylation aliphatique entre des paraffines et des oléfines afin de produire des coupes essences à haut indice d'octane. Ce procédé peut utiliser des acides minéraux tel que l'acide sulfurique (Symposium on Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing, 208th National Meeting, American Chemical Society -Août 1994 qu'on peut traduire par "Symposium sur le transfert d'hydrogène dans les procédés portant sur des hydrocarbures"), des catalyseurs solubles dans un solvant (EP 0714871), ou des catalyseurs hétérogènes (US 4,956,518).

50 [0013] A titre d'exemple, les procédés d'addition sur l'isobutane d'alcènes possédant entre 2 et 5 atomes de carbone permettent de produire des molécules très ramifiées possédant entre 7 et 9 atomes de carbone, et en général caractérisées par de hauts indices d'octane.

[0014] On connaît d'autres transformations mettant en oeuvre des procédés d'étherification des oléfines ramifiées, tels que par exemple ceux décrits dans les brevets US 5,633,416 et EP 0451989. Ces procédés permettent de produire des éthers de type MTBE (méthyl tertio butyl éther), ETBE (ethyl tertio butyl éther) et TAME (tertio amyl méthyl éther), composés bien connus pour améliorer l'indice d'octane des essences.

55 [0015] Selon une troisième voie, les procédés d'oligomérisation, basés essentiellement sur la dimérisation et la trimérisation d'oléfines légères généralement issues du procédé de craquage catalytique, et possédant entre 2 et 4 atomes de carbone, permettent la production de coupes essences ou de distillats.

[0016] Par exemple, le procédé décrit dans le brevet EP 0734766. permet d'obtenir principalement des produits ayant 6 atomes de carbone quand l'oléfine utilisée est du propylène, et 8 atomes de carbone quand l'oléfine est du butène linéaire.

[0017] Ces procédés d'oligomérisation sont bien connus pour donner des coupes essences possédant de bons indices d'octane, mais lorsqu'ils sont réalisés dans des conditions favorisant la formation de coupes plus lourdes, ils génèrent des coupes gasoils à très faible indice de cétane. De tels exemples sont par ailleurs illustrés par les brevet US 4,456,779 et US 4,211,640.

[0018] Le brevet US 5,382,705 propose de coupler les procédés d'oligomérisation et d'éthérification précédemment décrits afin de produire à partir d'une coupe C₄, des éthers alkyls tertiaires tel que le MTBE ou L'ETBE et des lubrifiants.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

[0019] L'invention concerne un procédé de transformation d'une charge d'hydrocarbures contenant de 4 à 15 atomes de carbone et préférentiellement de 4 à 11 atomes de carbone, et comprenant des oléfines linéaires et ramifiées, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape de séparation par membrane de la charge hydrocarbonée dans des conditions permettant la séparation sélective de la majorité des oléfines linéaires présentes dans ladite charge, la coupe contenant la majorité des oléfines ramifiées constituant une essence à fort indice d'octane, c'est à dire supérieur à celui de la charge,
- b) une étape de traitement des oléfines linéaires contenues dans les effluents issus de l'étape de séparation sur membrane dans des conditions d'oligomérisation modérées,
- c) une étape de séparation par distillation des effluents issus de l'étape d'oligomérisation en au moins deux coupes :
 - une coupe légère dite coupe δ , comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition final est inférieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,
 - une coupe lourde dite coupe η , comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition initial est supérieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,
- d) une étape d'hydrogénéation de la coupe lourde η dans des conditions d'obtention d'un gazole à fort indice de cétane, c'est à dire au moins égal à 35 et préférentiellement supérieur à 45.

[0020] Selon une première variante du procédé, la coupe légère δ issue de l'étape de séparation par distillation et comprenant la majorité des paraffines linéaires et une partie des oléfines linéaires, est au moins en partie recyclée à l'entrée de l'unité d'oligomérisation.

[0021] Selon une seconde variante de l'invention, la coupe légère δ issue de l'étape de séparation par distillation et comprenant la majorité des paraffines linéaires et une partie des oléfines linéaires, est au moins en partie mélangée à l'effluent de l'unité de séparation par membrane contenant la majorité des oléfines ramifiées.

[0022] L'étape d'oligomérisation est généralement effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique.

[0023] L'étape de séparation des oléfines et paraffines linéaires d'une part, et des oléfines et paraffines ramifiées d'autre part, est réalisée dans une unité dite de séparation par membrane qui pourra utiliser des types de membrane très divers, l'invention n'étant aucunement liée à un type de membrane particulier.

[0024] Les membranes qui pourront être utilisées dans le cadre de l'invention sont préférentiellement des membranes utilisées en nanofiltration et en osmose inverse (membranes rentrant dans la catégorie des membranes pour procédé de filtration) ou des membranes utilisées en perméation en phase gaz ou en pervaporation (membrane rentrant dans la catégorie des membranes pour procédés de perméation ou pervaporation).

[0025] Du point de vue des matériaux, ces membranes pourront être soit des membranes de type zéolithique, soit des membranes de type polymères (ou organique), soit encore des membranes de type céramique (ou minéral), soit encore de type composite au sens où elles peuvent être constituées d'un polymère et d'au moins un composé minéral.

[0026] Les membranes utilisables dans le procédé objet de l'invention pourront également être à base de film. Par exemple on peut citer dans cette dernière catégorie les membranes à base de film formé de tamis moléculaire ou les membranes à base de film formé de tamis moléculaire de type silicates, aluminosilicates, aluminophosphates, silico-lumino-phosphates, métalloaluminophosphates, stanosilicates, ou un mélange d'au moins un de ces deux types de constituants.

[0027] En ce qui concerne les membranes à base de zéolithes, on peut plus particulièrement citer les membranes à base de zéolithes de type MFI ou ZSM-5, natives ou ayant été échangées avec des ions H⁺; Na⁺; K⁺; Cs⁺; Ca⁺; Ba⁺ et les membranes à base de zéolithes de type LTA.

[0028] Dans certains cas, le procédé selon l'invention pourra comprendre une étape d'élimination d'au moins une

partie des impuretés azotés ou basiques contenus dans la charge initiale d'hydrocarbures, la dite étape de purification étant située en amont de l'étape de séparation par membrane.

[0029] Généralement, la charge initiale d'hydrocarbure sera issue d'un procédé de craquage catalytique, de craquage thermique ou de déshydrogénéation des paraffines. Elle pourra être traitée séparément ou en mélange avec d'autres charges tout en respectant le fait que le mélange résultant aura un nombre d'atomes de carbone toujours compris entre 4 et 15 atomes de carbone, et préférentiellement compris entre 4 et 11 atomes de carbone.

[0030] Un exemple de charge pouvant être mélangée à la charge de départ est la coupe essence de distillation directe du brut de point final généralement proche de 200°C.

10 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0031] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la figure 1 qui correspond au schéma de procédé selon l'invention.

[0032] La figure 1 représente un schéma du procédé selon l'invention comportant une unité de purification de la charge A qui est optionnelle, une unité de séparation sur membrane B, une unité d'oligomérisation C, une unité de séparation par distillation ou flash D et une unité d'hydrogénéation E.

[0033] Selon la figure 1, la charge hydrocarbonée est acheminée par la ligne 1 vers une unité A de purification.

[0034] Cette unité A permet d'éliminer une grande partie des composés azotés et/ou basiques contenues dans la charge. Cette élimination, bien que facultative, est nécessaire lorsque la charge hydrocarbonée comprend un fort taux de composés azotés et/ou basiques, car ceux-ci constituent un poison pour les catalyseurs des étapes suivantes du présent procédé.

[0035] Lesdits composés peuvent être éliminés par adsorption sur un solide acide. Ce solide peut être choisi dans le groupe formé par les silicoaluminates, les titanosilicates, les oxydes mixtes alumine titane, les argiles, les résines.

[0036] Le solide peut également être choisi parmi les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique, organosoluble ou aquasoluble, d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium, le silicium, le germanium, l'étain, le tantale, le niobium, sur au moins un support oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange) la silice, les silices alumines, les silices titane, les silices zircone, les résines échangeuses d'ions type Amberlyst, ou tout autre solide présentant une acidité quelconque.

[0037] Un mode particulier de réalisation de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange d'au moins deux des catalyseurs précédemment décrits.

[0038] La pression de l'unité de purification de la charge est comprise entre la pression atmosphérique et 10 MPa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5 MPa, et on choisira de préférence une pression sous laquelle la charge se trouve à l'état liquide.

[0039] Le rapport du débit volumique de charge sur le volume de solide catalytique (appelé VVH) est le plus souvent compris entre 0,05 litre /litre.heure et 50 litres /litre.heure, et de préférence compris entre 0,1 litre/litre.heure et 20 litres /litre.heure, et de manière encore préférée entre 0,2 litre /litre.heure et 10 litres /litre.heure .

[0040] La température de l'unité de purification est comprise entre 15°C et 300°C, de préférence entre 15°C et 150°C, et très préférentiellement entre 15°C et 60°C.

[0041] L'élimination des composés azotés et/ou basiques contenus dans la charge peut également être effectuée par lavage par une solution aqueuse acide, ou par tout autre moyen équivalent connu de l'homme de l'art.

[0042] La charge purifiée dite coupe α est acheminée par la ligne 2 vers l'unité B de séparation sur membrane. Dans l'unité B, les oléfines et paraffines linéaires formant la coupe β , sont séparées sur une membrane du reste de la coupe essence et sont évacuées par la ligne 3 pour alimenter une unité d'oligomérisation C.

[0043] La coupe ne contenant plus d' oléfines et de paraffines linéaires est évacuée de l'unité B par la ligne 7. Cette coupe dite coupe γ , dont la teneur en oléfines a notablement diminué puisqu'elle ne contient plus que les oléfines branchées, possède un indice d'octane amélioré par rapport à la coupe essence initiale.

[0044] L'étape de séparation par membrane réalisée sur l'unité B peut mettre en oeuvre tout type de membrane telles que celles utilisées dans les procédés de nanofiltration ou d'osmose inverse, ou encore dans les procédés perméation en phase gaz ou de pervaporation.

[0045] Plus précisément, tout type de membrane permettant d'effectuer la séparation entre les paraffines et oléfines linéaires et les paraffines et oléfines branchées peut être utilisé, que ce soit des membranes organiques ou polymères (par exemple, la membrane PDMS 1060 de Sulzer Chemtech Membrane Systems), céramiques ou minérales (composées par exemple au moins en partie de zéolithe, silice, alumine, verre ou carbone), ou composites constituées de polymère et d'au moins un composé minéral ou céramique (par exemple, la membrane PDMS 1070 de Sulzer Chemtech Membrane Systems).

[0046] De nombreux travaux de la littérature font référence aux membranes à base de film formé de tamis moléculaire, tels que les zéolithes de type MFI, qui permettent de séparer de manière très efficace les paraffines linéaires des paraffines branchées grâce à un mécanisme de sélectivité diffusionnelle.

[0047] Tous les types de membrane à base de zéolithes MFI, que ce soient les membranes à base de silicalite, à base de zéolithe MFI complètement désaluminée, présentent une sélectivité normale/isoparaffines et peuvent donc être utilisées dans le cadre de la présente invention.

[0048] Parmi ces zéolithes de type MFI, on peut citer celles décrites dans les articles ou communications suivants:

- van de Graaf, J.M., van der Bijl, E., Stol, A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., dans *Industrial Engineering Chemistry Research*, 37, **1998**, 4071-4083 (traduction en français: "Recherche en génie des procédés industriels");
- Gora, L., Nishiyama, N., Jansen, J.C., Kapteijn, F., Teplyakov, V., Maschmeyer, Th., dans *Separation Purification Technology*, 22-23, **2001**, 223-229 (traduction en français: "Technologies de séparation / purification");
- Nishiyama, N., Gora, L., Teplyakov, V., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., dans *Separation*

[0049] *Purification Technology*, 22-23, **2001**, 295-307 (traduction en français: "Technologies de séparation /purification").

[0050] Parmi les membranes à base de zéolithes ZSM-5 natives, on peut citer les communications suivantes:

- Coronas, J., Falconer, J.L., Noble, R.D., dans *AIChE Journal*, 43, **1997**, 1797-1812 (traduction en français: "Journal de l'Association de Ingénieurs en Génie des Procédés")
- Gump, C.J., Lin, X., Falconer, J.L., Noble, R.D., dans *Journal of Membrane Science*, 173, **2000**, 35-52 (traduction en français: "Journal de la science des membranes").

[0051] Enfin parmi les membranes ayant été échangées avec des ions de type H+, Na+, K+, Cs+, Ca+ ou Ba+ on peut citer Aoki, K., Tuan, V.A., Falconer, J.L., Noble, R.D., dans *Microporous Mesoporous Materials*, 39, **2000**, 485-492 (traduction en français: "Matériaux microporeux et mésoporeux").

[0052] Les valeurs publiées de sélectivité n-C4/i-C4 en mélange, obtenues avec ce type de membrane, varient entre 10 et 50 suivant les conditions opératoires. On pourra sur ce point consulter la publication van de Graaf, J.M., van der Bijl, E., Stol, A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., dans

[0053] *Industrial Engineering Chemistry Research*, 37, **1998**, 4071-4083 (traduction en français: "Recherche en génie des procédés industriels").

[0054] Les sélectivités de séparation observées avec des membranes à base de zéolithes MFI appliquées à la séparation n-hexane / diméthylbutane sont encore plus élevées :

- 200 à 400 tel que cité dans la publication de Coronas, J., Noble, R.D., Falconer, J.L., dans *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, **1998**, 166-176 (traduction en français: "Recherche en génie des procédés industriels"),
- de 100 à 700 (Gump, C.J., Noble, R.D., Falconer, J.L., dans *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, **1999**, 2775-2781-traduction en français: "Recherche en génie des procédés industriels"),
- de 600 à plus de 2000 (Keizer, K., Burggraaf, A.J., Vroon, Z.A.E.P., Verweij, H., dans

[0055] *Journal of Membrane Science*, 147, **1998**, 159-172 - traduction en français: "Journal de la science des membranes").

[0056] La sélectivité de ce type de membrane est essentiellement basée sur une différence de diffusivité entre les composés linéaires, diffusants plus rapidement car offrant un diamètre cinétique sensiblement plus faible que le diamètre des micropores de la zéolithe, et les composés branchés, diffusants plus lentement car ayant un diamètre cinétique proche de celui des micropores.

[0057] Les paraffines et leurs homologues oléfiniques branchées ou linéaires ayant un diamètre cinétique très proche, les membranes à base de zéolithe MFI offrent finalement des sélectivités normale/iso oléfines élevées, proches de celles observées pour les normale/iso paraffines dans des conditions opératoires similaires.

[0058] On peut également envisager d'utiliser des membranes à base de zéolithe de type structural

[0059] LTA, zéolithe qui possède une très bonne sélectivité de forme vis à vis des normales paraffines.

[0060] La température de fonctionnement de la membrane sera comprise entre la température ambiante et 400°C, et de façon préférentielle entre 80°C et 300°C.

[0061] Les oléfines et paraffines linéaires (coupe β) séparées de la coupe essence dans l'unité B, sont envoyées dans un réacteur d'oligomérisation, représenté par l'unité C, au moyen de la ligne 3.

[0062] Cette unité C contient un catalyseur acide. Les hydrocarbures présents dans le mélange de paraffines et d'oléfines linéaires subissent des réactions d'oligomérisation modérées, c'est à dire en général des dimérisations ou des trimérisations, les conditions de la réaction étant optimisées pour la production d'une majorité d'hydrocarbures dont le nombre de carbone est compris entre 9 et 25, et de préférence entre 10 et 20.

[0063] Le catalyseur de l'unité C peut être choisi dans le groupe formé par les silicoaluminates, les titanosilicates, les mixtes alumine titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé

organométallique, organosoluble ou aquasoluble, (choisi dans le groupe formé par les alkyl-métaux et/ou les alcoxy-métaux ayant au moins un élément tels que le titane, le zirconium le silicium, le germanium, l'étain, le tantale, le niobium) sur un support oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices alumines, les silices titane, les silices zircone, ou tout autre solide présentant une acidité quelconque.

5 [0064] Préférentiellement, le catalyseur utilisé pour effectuer l'oligomérisation comprend au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique, et avantageusement un oxyde dudit métal. Ledit catalyseur peut comprendre en outre un support oxyde choisi dans le groupe formé par les alumines, les titanates, les silices, les zircons, les alumino-silicates.

10 [0065] Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux des catalyseurs cités précédemment.

[0066] La pression de l'unité C est le plus souvent telle que la charge se trouve sous forme liquide.

[0067] Cette pression est en principe comprise entre 0,2 MPa et 10 MPa, de préférence entre 0,3 MPa et 6 MPa, et de manière encore préférée entre 0,3 MPa et 4 MPa.

15 [0068] Le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur (encore appelé vitesse volumique horaire ou VVH) peut être compris entre 0,05 litre/litre.heure et 50 litres /litre.heure, de préférence entre 0,1 litre/litre.heure et 20 litres/litre.heure, et de manière encore préférée entre 0,2 litre/litre.heure et 10 litres/litre.heure .

[0069] Il a été trouvé par le demandeur que, dans les conditions de pression et de VVH précédentes, la température de réaction devait être comprise entre 15°C et 300°C, de préférence entre 60°C et 250°C, et plus particulièrement entre 100°C et 250°C pour optimiser la qualité des produits finalement obtenus.

20 [0070] L'effluent issu de l'unité C est alors envoyé par l'intermédiaire de la ligne 4 dans une ou plusieurs colonnes de distillation représentées sur le schéma par l'unité D. Cette unité D peut être également un ballon flash ou tout autre moyen connu de l'homme de l'art permettant de séparer les effluents en au moins deux coupes distinctes par leur point d'ébullition :

- 25 - une coupe δ dite légère, dont le point final de distillation est compris entre environ 150°C et environ 200°C, de préférence entre 150°C et 180°C . Cette coupe peut être recyclée tout ou en partie à l'entrée de l'unité C par la ligne 5 ou mélangée, tout ou en partie, à l'effluent de l'unité B ou coupe γ , pour former une essence à indice d'octane amélioré par rapport à celui de la charge de départ.
- 30 - une coupe η dite lourde, dont le point initial de distillation est compris entre environ 150°C et environ 200°C, de préférence entre 150°C et 180°C. Cette coupe est transportée par la ligne 6 vers l'unité E.

35 [0071] La coupe lourde η est une coupe dont le point initial correspond à une coupe gazole. Cette coupe peut être hydrogénée dans une unité E d'hydrogénéation classique en présence d'un catalyseur et dans des conditions opératoires bien connues de l'homme de l'art. L'effluent de l'unité E constitue un gazole à indice de cétane supérieur à 35, et préférentiellement supérieur à 45.

Exemples

40 [0072] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les avantages liés à la présente invention.

[0073] L'exemple 1 est selon l'invention et sera mieux compris en suivant le schéma de la figure 1.

[0074] L'exemple 2 est un exemple comparatif.

[0075] Les exemples 1 et 2 ont en commun les unités A, C, D et E. La seule différence est que l'exemple 2 ne comporte pas l'unité de séparation sur membrane B.

45 **Exemple 1 (selon l'invention):**

[0076] Dans cet exemple, la charge est une essence de FCC de point d'ébullition compris entre 40°C et 150°C. Cette essence contient 10 ppm d'azote.

[0077] Cette charge est envoyée dans un réacteur de purification A contenant un solide constitué d'un mélange de 20% d'alumine et 80% poids de zéolithe du type Mordénite. La zéolithe utilisée dans le présent exemple possède un rapport silicium/aluminium de 45.

[0078] La pression de l'unité de purification est de 0,2 MPa.

[0079] Le rapport du débit volumique de la charge sur le volume de solide acide (VVH) est de 1 litre/litre.heure. La température du réacteur est de 20°C.

55 [0080] Le tableau 1 donne la composition de la charge initiale et celle de l'effluent issu de l'unité A. Le débit de charge est de 1 kg/h.

Tableau 1 :

Caractéristiques des effluents de l'unité B		
	Charge de l'unité A	Effluent de l'unité A (coupe α)
Azote (ppm)	10	0,2
Paraffines (% poids)	25,2	25,1
Naphtènes (% poids)	9,6	9,8
Aromatiques (% poids)	34,9	35
Oléfines (% poids)	30,3	30,1

[0081] L'effluent de l'unité A est ensuite envoyé dans un réacteur membranaire B, la membrane étant constituée d'un support à base d'alumine α sur lequel est déposée une couche de zéolithe MFI d'une épaisseur comprise entre 5 et 15 μm .

[0082] La pression du réacteur membranaire est égale à 1 bar (0,1 MPa) et la température à 150°C.

[0083] Le tableau 2 donne la composition des effluents issus de l'unité B (coupe β ; γ).

Tableau 2 :

caractéristiques des effluents de l'unité B.		
	Coupe β	Coupe γ
Rendement (%) (par rapport à la coupe α)	8,8	91,2
Production (g/h)	88	912
Paraffines (% poids)	45,5	23,1
Naphtènes (% poids)		10,7
Aromatiques (% poids)		38,5
Oléfines (% poids)	54,5	27,7

[0084] La coupe β issue de l'unité de séparation par membrane B est introduite dans un réacteur d'oligomérisation C contenant un catalyseur constitué d'un mélange à 50% poids de zircone et à 50% poids de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

[0085] La pression de l'unité d'oligomérisation C est de 2 MPa, le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur est égale à 1,5 litres/litre.heure. La température est fixée à 170°C.

[0086] On obtient en sortie de l'unité C un effluent qui est ensuite séparé en 2 coupes dans une colonne à distiller D: une coupe légère δ et une coupe lourde η dont les compositions et rendements sont données dans le tableau 3 ci dessous:

Tableau 3 :

Production et composition des coupes δ et η		
	Coupe δ	Coupe η
Production (g/h)	39,6	48
Paraffines (%)	100	
Oléfines (%)		100

[0087] La coupe lourde η est envoyée dans un réacteur d'hydrogénéation E contenant un catalyseur comprenant un support alumine sur lequel sont déposés du nickel et du molybdène (commercialisé par AXENS sous l'appellation commerciale HR 348, marque déposée).

[0088] La pression de l'unité est de 5 MPa.

[0089] Le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur est égale à 2 litres /litre.heure.

[0090] Le rapport du débit volumique d'hydrogène injecté sur le débit volumique de charge est égal à 600 litres/litre. La température du réacteur est de 320°C. Les caractéristiques de l'effluent issu de l'étape E sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 :

caractéristiques de l'effluent issu de l'unité E	
	Effluent de l'unité E
Densité à 20°C (kg/l)	0,787
Soufre (ppm)	1
Cétane moteur	55

[0091] La coupe légère δ d'intervalle de distillation 40°C-200°C issue de l'unité D, est mélangée à la coupe γ issue de l'unité B. Les propriétés du mélange des coupes γ et δ sont présentées dans le tableau 5 et comparées à celles de la coupe α de départ.

Tableau 5 :

Comparaison des caractéristiques de la coupe initiale α et de la coupe finale $\gamma + \delta$		
	Coupe α	Coupes $\gamma + \delta$
Production (g/l)	1000	951,6
Paraffines (% poids)	25,2	26,2
Naphtènes (% poids)	9,6	10
Aromatiques (% poids)	34,9	36,2
Oléfines (% poids)	30,3	26,5
Indice d'octane RON	92	96

[0092] Le présent procédé permet d'obtenir à partir d'une coupe essence issue d'une unité de FCC une coupe essence (coupe $\gamma + \delta$) présentant un indice d'octane amélioré par rapport à la coupe initiale (96 contre 92) et une coupe gazole, effluent de l'unité E, à fort indice de cétane (55), compatible avec une commercialisation aux spécifications européennes et US.

Exemple 2 selon l'art antérieur:

[0093] Cet exemple correspond à l'art antérieur et consiste à envoyer directement vers une unité d'oligomérisation une coupe essence après purification, sans séparation préalable des oléfines linéaires et ramifiées. Les effluents issus de l'oligomérisation sont séparés en une coupe légère et une coupe lourde, notées respectivement δ' et η' .

[0094] Dans cet exemple, l'étape A est une étape de purification de la charge identique à celle de l'exemple 1 selon l'invention. L'effluent de l'étape A est envoyé dans l'étape C d'oligomérisation sans passer par l'étape B de séparation sur membrane, c'est-à-dire sans séparer les oléfines linéaires et ramifiées. Le catalyseur utilisé et les conditions opératoires de l'étape C sont identiques à ceux de l'exemple 1 selon l'invention.

[0095] A l'issue de l'étape C d'oligomérisation, l'effluent de l'étape C est séparé en 2 coupes dans une colonne à distiller D identique à celle de l'exemple 1 :

- une coupe légère δ' d'intervalle de distillation 40°C-200°C avec un rendement poids de 70%,
- une coupe lourde η' comprenant les hydrocarbures dont le point de distillation initial est supérieur à 200°C, avec un rendement poids de 30%.

[0096] La coupe lourde η' est envoyée dans un réacteur d'hydrogénéation E contenant un catalyseur à base d'alumine sur laquelle sont déposés du nickel et du molybdène.

[0097] La pression de l'unité de l'étape E est de 5 MPa, le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est égale à 2 litres /litre.heure.

[0098] Le rapport du débit d'hydrogène injecté sur le débit de charge est égal à 600 litres/litre.

[0099] La température du réacteur est de 320°C.

[0100] Les caractéristiques de l'effluent issus de l'étape E qui a les caractéristiques d'un gazole, sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 :

caractéristiques de l'effluent issu de l'étape E	
	Effluent de l'étape E
Densité à 20°C (kg/l)	0,787
Soufre (ppm)	1
Indice cétane moteur	35

[0101] On constate que l'indice de cétane du gazole obtenu lorsque l'oligomérisation est effectuée sans séparer préalablement les composés linéaires des composés ramifiés est nettement inférieur à celui obtenu dans l'exemple 1 selon l'invention. Le gasoil de l'exemple 2 selon l'art antérieur est impropre à la commercialisation ce qui n'est pas le cas de celui obtenu dans l'exemple 1 selon l'invention.

[0102] De même, la coupe essence finale η' possède un indice d'octane inférieur à celui obtenu dans l'exemple 1 selon l'invention, ce qui peut rendre sa commercialisation problématique.

[0103] Les propriétés de cette coupe essence η' sont comparées à celles de la coupe essence initiale (coupe α) dans le tableau 7 ci dessous:

Tableau 7:

caractéristiques comparées des coupes α et η'		
	Coupe α	Coupe η'
Production (g/l)	1000	700
Paraffines (% poids)	25,2	36,2
Naphtènes (% poids)	9,6	13,7
Aromatiques (% poids)	34,9	50,1
Oléfines (% poids)	30,3	
Indice d'octane RON	92	85

Revendications

1. Procédé de transformation d'une charge d'hydrocarbures comprenant des oléfines linéaires et ramifiées comprenant de 4 à 15 atomes de carbone, et préférentiellement de 4 à 11 atomes de carbone, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de séparation par membrane de la charge hydrocarbonée dans des conditions permettant de produire une coupe β contenant la majorité des oléfines linéaires présentes dans ladite charge, et une coupe γ contenant la majorité des oléfines ramifiées constituant une essence à fort indice d'octane, c'est à dire supérieur à celui de la charge.

b) une étape de traitement des oléfines linéaires contenues dans les effluents issus de l'étape de séparation sur membrane (coupe β) dans des conditions d'oligomérisation modérées,

c) une étape de séparation par distillation des effluents issus de l'étape d'oligomérisation en au moins deux coupes :

- une coupe légère δ comprenant les hydrocarbures dont le point de distillation final est inférieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,
- une coupe lourde η comprenant les hydrocarbures dont le point de distillation initial est supérieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,

d) une étape d'hydrogénéation de la coupe η dans des conditions d'obtention d'un gazole à fort indice de cétane, c'est à dire au moins égal à 35, et préférentiellement supérieur à 45.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la coupe δ issue de l'étape de séparation par distillation et comprenant

la majorité des oléfines linéaires, est au moins en partie recyclée à l'entrée de l'unité d'oligomérisation.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la coupe δ issue de l'étape de séparation par distillation et comprenant la majorité des oléfines linéaires est au moins en partie mélangée à l'effluent de l'unité de séparation par membrane contenant la majorité des oléfines ramifiées (coupe γ).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape d'oligomérisation est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 10 MPa, de manière préférée entre 0,3 et 6 MPa et de manière encore préférée entre 0,3 et 4 MPa, avec un rapport débit volumique de charge sur volume de catalyseur (V/VH) compris entre 0,05 litre /litre.heure et 50 litres /litre.heure, de manière préférée entre 0,1 litre /litre.heure et 20 litres /litre.heure, et de manière encore préférée entre 0,2 litre /litre.heure et 10 litres /litre.heure et une température comprise entre 15°C et 300°C, de manière préférée entre 60°C et 250°C, et de manière encore préférée entre 100°C et 250°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'étape d'oligomérisation est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel l'étape de séparation des oléfines et paraffines linéaires d'une part et des oléfines et paraffines ramifiées d'autre part, est réalisée à une température comprise entre la température ambiante et 400°C, et de préférence entre 80°C et 300°C.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel l'étape de séparation des oléfines et paraffines linéaires d'une part, et des oléfines et paraffines ramifiées d'autre part, est réalisée au moyen d'une membrane telle que celles utilisées dans les unités de type nanofiltration ou osmose inverse.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel l'étape de séparation des oléfines et des paraffines linéaires est réalisée au moyen d'une membrane telle que celles utilisées sur une unité de type perméation en phase gaz ou de pervaporation.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise une membrane à base de film formé de tamis moléculaire de type silicates, aluminosilicates, aluminophosphates, silicoalumino-phosphates, métalloaluminophosphates, stanosilicates ou un mélange d'au moins un de ces deux types de constituants.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise une membrane à base de zéolithes de type MFI ou ZSM-5, natives ou ayant été échangées avec des ions H+; Na+; K+; Cs+; Ca+; Ba+.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise une membrane à base de zéolithes de type LTA.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 comprenant une étape d'élimination d'au moins une partie des impuretés azotés ou basiques contenues dans la charge initiale d'hydrocarbures, cette étape de purification étant située en amont de l'étape de séparation par membrane.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la charge initiale d'hydrocarbures est issue d'un procédé de craquage catalytique, de craquage thermique ou de déshydrogénération des paraffines.

50

55

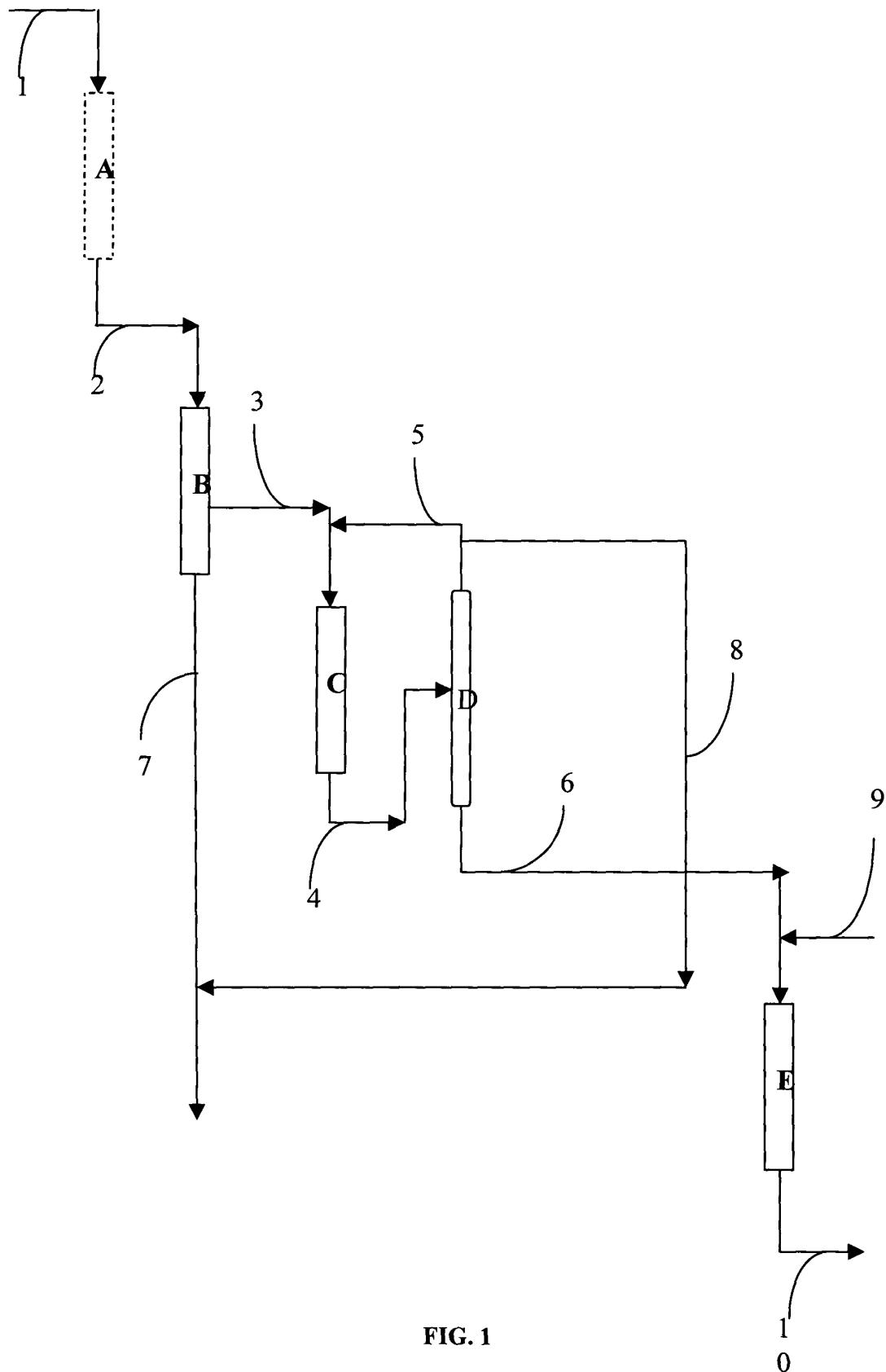


FIG. 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 05 29 1116

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	US 2003/171632 A1 (DU TOIT FRANCOIS BENJAMIN) 11 septembre 2003 (2003-09-11) * revendications 1,5,6,8,16 * * alinéas [0031], [0047], [0048], [0056], [0058], [0143] * -----	1,4,13	C07C7/144
A	US 2004/033370 A1 (CHAU CHRISTOPHE ET AL) 19 février 2004 (2004-02-19) * revendications 1,5,13 *	1,7,9,10	
A	DE 30 30 998 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 1 avril 1982 (1982-04-01) * revendications 1,8,9,15 * * page 10, ligne 13 - ligne 30 * * page 15, ligne 8 - ligne 9 * -----	1,13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G C07C
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
La Haye		5 octobre 2005	De Herdt, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : arrrière-plan technologique			
O : divulgation non-écrite			
P : document intercalaire			
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			

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

EP 05 29 1116

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.

05-10-2005

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication	
US 2003171632	A1 11-09-2003	AU	8141301 A	21-01-2002	
		EP	1299506 A2	09-04-2003	
		WO	0204575 A2	17-01-2002	
-----		-----		-----	
US 2004033370	A1 19-02-2004	AUCUN		-----	
-----		-----		-----	
DE 3030998	A1 01-04-1982	AU	7409381 A	25-02-1982	
		ZA	8104282 A	28-07-1982	
-----		-----		-----	

EPO FORM P0460

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