



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.09.2008 Bulletin 2008/39

(51) Int Cl.:
C10G 69/12 (2006.01) **C10G 29/20** (2006.01)
C10G 45/32 (2006.01) **C10G 45/40** (2006.01)
C10G 69/14 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08290204.0**

(22) Date de dépôt: **27.02.2008**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA MK RS

(71) Demandeur: **IFP**
92852 Rueil-Malmaison Cédex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Picard, Florent**
76110 Bretteville du Grand Cause (FR)
• **Debuisschert, Quentin**
92500 Rueil Malmaison (FR)
• **Pucci, Annick**
78290 Croissy-Sur-Seine (FR)

(30) Priorité: **14.03.2007 FR 0701896**

(54) **Procédé de désulfuration de fractions hydrocarbonées issues d'effluents de vapocraquage**

(57) La présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge correspondant à une essence de pyrolyse comprenant :

- a) au moins une étape d'hydrogénation sélective appelée HD1 de la charge
- b) un fractionnement dans une ou plusieurs colonnes de distillation de l'effluent de l'étape a) afin de produire, au moins une coupe légère C5, une coupe intermédiaire C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinée à la production d'aromatiques, une coupe lourde C7+ ou C8+ ou C9+ destinée à la production d'essence
- c) au moins une étape d'hydrodésulfuration et d'hydro-

génation profonde de la coupe intermédiaire appelée HD2

d) au moins une étape d'alkylation de la coupe lourde C7+, C8+ ou C9+ en mélange avec une fraction de la coupe légère C5 consistant en un traitement sur catalyseur acide qui permet un alourdissement des composés soufrés

e) au moins une étape de distillation de l'effluent de l'étape d) destinée à produire une fraction légère directement utilisable comme base essence à basse teneur en soufre, et une fraction lourde C11+ ou C12+ riche en composés soufrés et utilisée comme distillat moyen ou fuel.

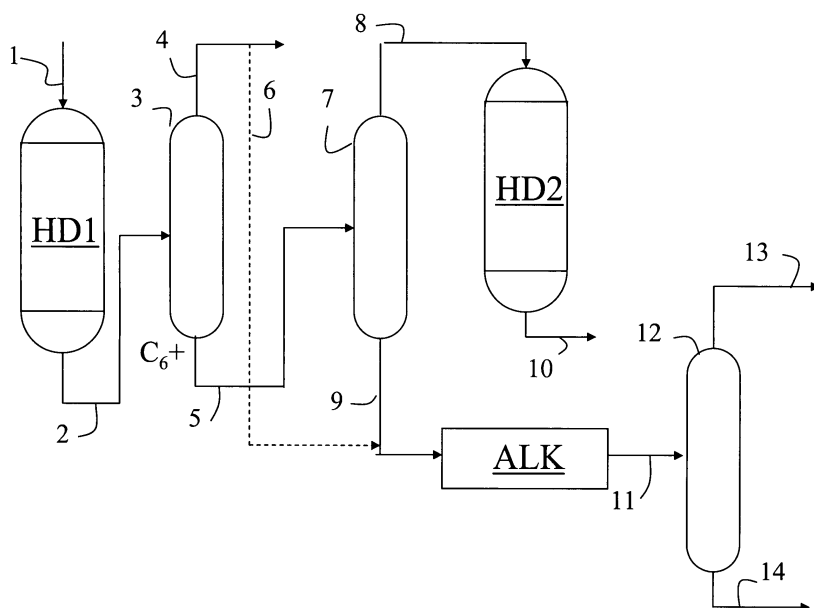


FIGURE 1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'effluents de vapocraquage d'hydrocarbures. Le procédé de vapocraquage est un procédé pétrochimique bien connu, à la base de production des grands intermédiaires de la pétrochimie, en particulier de l'éthylène et du propylène. Le vapocraquage produit, outre de l'éthylène et du propylène, des quantités importantes de coproduits moins valorisables, notamment de l'essence de pyrolyse aromatique, qui se trouve en quantité notable lorsque l'on craque du propane ou du butane, et plus encore, lorsque l'on craque du naphta, du gazole voire des condensats.

[0002] L'essence de pyrolyse brute est souvent hydrogénée en deux étapes, avec un fractionnement intermédiaire pour produire typiquement une coupe C5, différentes coupes destinées à produire des bases aromatiques et des bases essence ou fioul. Les schémas existants permettent généralement de produire une coupe C6 pour extraire le benzène et une coupe C7+ ou bien une coupe C6-C7-C8 pour extraire le benzène, le toluène et les xylènes et une coupe C9+. Par définition, une coupe Cn est une coupe composée essentiellement d'hydrocarbures à n atomes de carbone. Une coupe Cn+ est une coupe composée essentiellement d'hydrocarbures à au moins n atomes de carbone et allant jusqu'aux hydrocarbures ayant 12 atomes de carbones. Cette coupe peut généralement comprendre des C13 voir des C14. Par exemple, une coupe C8+ comprend essentiellement des hydrocarbures en C8, C9, C10, C11, C12 et cette coupe peut généralement comprendre des C13 voir des C14.

La coupe C5 est généralement recyclée au vapocraqueur ou envoyée au pool essence. La coupe C6-C7-C8, notée par la suite C6-C8, composée essentiellement d'hydrocarbures à 6, 7 ou 8 atomes de carbone, est utilisée comme base de production d'aromatiques (benzène, toluène et xylènes). La coupe C9+ est généralement soit utilisée comme fuel domestique, soit comme base d'essence automobile. Dans ce dernier cas, il est généralement nécessaire de séparer la fraction lourde correspondante à une température d'ébullition ASTM supérieure à 220°C, de la coupe C9-220°C utilisée comme une base essence compatible avec les points de coupe de l'essence.

Par ailleurs, les essences de pyrolyse ont des teneurs en soufre élevées, notamment celle de la coupe C9+ est souvent au delà des spécifications en cours (50 à 150 ppm poids) ou à venir. En effet, ces essences contiennent de l'ordre de 300 ppm poids de soufre ainsi que des teneurs en composés insaturés réactifs élevés qui les rendent inutilisable sans traitement complémentaire.

Les fractions C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinées à la production de bases aromatiques sont traitées dans une étape de dédiénisation (hydrogénation sélective) afin d'éliminer les composés insaturés réactifs tels que les dioléfinés, les composés acétyléniques et les alkénylaromatiques puis dans une étape d'hydrodésulfuration pour éliminer les mono-oléfinés ainsi que les composés soufrés, sans toutefois hydrogéner les composés aromatiques. Les alkénylaromatiques sont des composés hydrocarbonés constitués d'au moins un noyau aromatique comportant au moins un groupement alkényle. Les fractions C7+ ou C8+ ou C9+ destinées à la production d'essence sont souvent traitées dans une étape de dédiénisation puis utilisées directement comme base essence après une étape éventuelle de fractionnement pour éliminer les composés C11+ ou C12+ et obtenir la spécification de point final de l'essence. Toutefois, leur teneur en soufre devient incompatible avec l'évolution des normes sur la teneur en soufre maximale de l'essence qui tend à descendre en dessous de 50 ppm, ou 30 ppm voire 10 ppm poids.

Trois voies sont actuellement mises en oeuvre ou envisagées pour faire face à cette situation, en particulier pour les vapocraqueurs existants.

1) la voie 1 consiste à modifier les unités d'hydrotraitement existantes pour accroître fortement la capacité et la désulfuration. Des catalyseurs de désulfuration adéquats existent, les plus utilisés étant principalement des catalyseurs à base de nickel et molybdène, ou nickel et tungstène ou cobalt et molybdène, sur support alumine.

2) la voie 2 consiste à rajouter une nouvelle unité de désulfuration finale par traitement à l'hydrogène de la fraction valorisable en coupe essence.

Ces deux premières voies conduisent à des investissements supplémentaires notables et une consommation d'hydrogène, gaz de plus en plus rare sur les sites de raffinage et de pétrochimie, sans gain sur la valorisation des produits qui restent des bases essence de qualité assez médiocre. De plus, la désulfuration poussée s'accompagne d'une réduction limitée de la teneur en aromatiques que l'on cherche à minimiser, mais qui reste défavorable pour l'indice d'octane de l'essence, et donc pour sa valorisation.

3) La voie 3 consiste à céder la fraction essence telle que produite à une raffinerie de pétrole qui réalisera une désulfuration finale. Cette option conduit à une moins value importante sur le prix de l'essence ainsi cédée.

[0003] Le but de l'invention est de trouver une solution techniquement simple et peu coûteuse au problème précité, afin de produire sur le site pétrochimique des fractions C7+ ou C8+ ou C9+ issues d'unités de vapocraquage directement utilisables comme base essence à faible teneur en soufre.

[0004] Les différents schémas d'hydrotraitement des fractions hydrocarbonées liquides issues d'unités de vapocraquage sont décrits dans la littérature. Citons par exemple la demande de brevet FR2858981 qui décrit un schéma de

production de différentes coupes issues d'une unité de vapocraquage par la mise en oeuvre de 3 étapes distinctes d'hydrotraitement.

Toutefois, les solutions existantes ou envisagées consistent exclusivement en la mise en oeuvre d'étapes d'hydrodésulfuration qui nécessitent la présence d'hydrogène dans un procédé coûteux et ne décrivent pas la possibilité de traiter l'une des fractions issue de l'unité de vapocraquage par un procédé basé sur l'alourdissement des composés soufrés sur un catalyseur acide.

Par ailleurs, la désulfuration de fractions hydrocarbonées par traitement sur catalyseur acide est elle aussi largement décrite dans la littérature. Par exemple, le brevet US 6,048,451 décrit comment désulfurer des essences issues d'unités de craquage catalytique par un procédé consistant à convertir les composés soufrés en composés soufrés plus lourds à l'aide d'un agent d'alkylation en présence d'un catalyseur acide. L'agent d'alkylation inclut les oléfines ou les alcools. Toutefois, cette invention est décrite pour une application sur les essences de craquage catalytique et vise à alourdir les composés soufrés de type thiophène et méthylthiophène.

Résumé de l'invention

[0005] La présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge correspondant à une essence de pyrolyse comprenant :

- a) au moins une étape d'hydrogénation sélective appelée HD1 de la charge
- b) un fractionnement dans une ou plusieurs colonnes de distillation de l'effluent de l'étape a) afin de produire, au moins une coupe légère C5, une coupe intermédiaire C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinée à la production d'aromatiques, une coupe lourde C7+ ou C8+ ou C9+ destinée à la production d'essence
- c) au moins une étape d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation profonde de la coupe intermédiaire appelée HD2
- d) au moins une étape d'alkylation de la coupe lourde C7+, C8+ ou C9+ consistant en un traitement sur catalyseur acide qui permet un alourdissement des composés soufrés
- e) au moins une étape de distillation de l'effluent de l'étape d) destinée à produire une fraction légère directement utilisable comme base essence à basse teneur en soufre, et une fraction lourde C11+ ou C12+ riche en composés soufrés et utilisée comme distillat moyen ou fuel.

[0006] L'invention permet donc, en s'éloignant de la philosophie technique conventionnelle consistant à réduire le soufre des essences de pyrolyse par traitement sous hydrogène, de produire des essences de pyrolyse à faible teneur en soufre directement utilisables comme base essence et présentant un fort indice d'octane. De plus, les étapes a), b), c), et e) telles que décrites dans la présente demande sont souvent existantes dans les complexes pétrochimiques munis d'unités de vapocraquage. L'investissement nécessaire pour produire des essences de pyrolyse appauvries en soufre s'avère alors faible puisqu'il ne consiste qu'en la mise en oeuvre de l'étape d) d'alourdissement des composés soufrés.

Description détaillée de l'invention

-étape a)

[0007] La charge, appelée essence de pyrolyse, est issue d'un ou plusieurs fractionnements d'essence de vapocraquage et correspond à une coupe dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0°C et 250°C, de préférence entre 10°C et 220°C. Typiquement, cette charge est constituée essentiellement de C5-C11 avec des traces (quelques % poids) de C3, C4, C12, C13, C14.

Cette charge subit généralement l'étape a) d'hydrogénation sélective et l'effluent de l'étape a) est envoyé à l'étape b). On peut utiliser pour cette étape d'hydrogénation sélective, appelée HD1, un catalyseur métal noble (de type palladium notamment comme les catalyseurs LD265/LD465 commercialisés par la société Axens) ou un catalyseur métal non noble (de type nickel par exemple comme les catalyseurs LD341/LD441 commercialisés par la société Axens). L'étape a) consiste à mettre en contact la charge à traiter avec de l'hydrogène introduit en excès dans un ou plusieurs réacteurs contenant un catalyseur d'hydrogénation. Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des dioléfines, des acétyléniques et des alkényl aromatiques et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur. Afin de limiter le gradient de température dans le réacteur, il peut être avantageux de recycler une fraction de l'effluent à l'entrée du réacteur. L'étape d'hydrogénation sélective HD1 aussi appelée étape d'hydrodédiénisation est bien connue de l'homme de l'art et est notamment décrite dans le livre Petrochemical Processes, Tome 1, Edition Technip, A. Chauvel et G. Lefebvre, pages 155-160.

La température d'opération lors de l'étape a) est généralement comprise entre 50°C et 200°C, la vitesse horaire spatiale est comprise entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et la pression est comprise entre 1,0 MPa et 4,0 MPa.

-étape b)

[0008] C'est une étape de fractionnement dans une ou plusieurs colonnes de distillation de la charge ou de l'effluent de l'étape a) afin de produire, au moins une coupe légère constituée essentiellement de C5, une coupe intermédiaire constituée essentiellement de C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinée typiquement à la production d'aromatiques et une coupe

lourde constituée essentiellement de C7+ ou C8+ ou C9+ destinée typiquement à la production d'essence.

[0009] Selon un mode préférée de l'invention, la charge subit deux distillations successives afin de produire les 3 coupes. La première distillation conduit à une coupe légère constituée essentiellement de C5 et une coupe C6+. La coupe C6+ est envoyée à une deuxième colonne de distillation qui conduit à une coupe intermédiaire constituée essentiellement de C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinée à la production d'aromatiques et une coupe lourde constituée essentiellement de C7+ ou C8+ ou C9+ destinée à la production d'essence.

[0010] Selon un autre mode de réalisation, la charge passe tout d'abord par une première distillation afin d'obtenir une coupe légère constituée essentiellement de C5 et une coupe C6+ qui est envoyée à l'étape a). L'effluent de l'étape a) subit alors une distillation de manière à obtenir une coupe intermédiaire constituée essentiellement de C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinée à la production d'aromatiques et une coupe lourde constituée essentiellement de C7+ ou C8+ ou C9+ destinée à la production d'essence. La coupe intermédiaire est alors envoyée à l'étape c) d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation profonde tandis que le coupe lourde est envoyée à l'étape d) d'alkylation. L'effluent de l'étape d) d'alkylation est alors envoyé à l'étape e) de distillation.

-étape c)

[0011] C'est une étape, appelée HD2, d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation profonde de la coupe intermédiaire. L'étape c) consiste à mettre en contact la coupe intermédiaire à traiter avec de l'hydrogène dans un ou plusieurs réacteurs contenant du catalyseur d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration. Cette étape est également bien connue de l'homme de l'art et est notamment décrite dans le livre Petrochemical Processes, Tome 1, Edition Technip, A. Chauvel et G. Lefebvre, page 160.

[0012] La température d'opération lors de l'étape c) est généralement comprise entre 220°C et 380°C, la vitesse horaire spatiale est comprise entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et la pression est comprise entre 1,0 MPa et 4,0 MPa.

On peut par exemple utiliser un enchaînement des catalyseurs LD145 et HR406 commercialisés par la société Axens pour réaliser cette étape c).

-étape d)

[0013] L'étape d) d'alkylation est une étape de traitement de la coupe lourde C7+, C8+ ou C9+ consistant en un traitement sur catalyseur acide qui permet de désulfurer la fraction de la dite coupe bouillant dans l'essence sans apport d'hydrogène par un alourdissement des composés soufrés.

Selon un mode préféré, la charge traitée dans l'étape d) dite d'alkylation est une fraction hydrocarbonée issue d'une unité de vapocraquage.

Selon un autre mode préféré, la charge correspond à une coupe C7+, C8+ ou C9+ prétraitée dans une unité d'hydrogénation HD1. L'unité HD1 mise en oeuvre dans l'étape a) est destinée à hydrogéner sélectivement les dioléfiniques, les acétyléniques et une fraction des alkénylaromatiques. La charge est généralement un mélange constitué de composés oléfiniques, aromatiques, paraffiniques et naphténiques ainsi que de soufre à hauteur de 20 ppm poids à 1000 ppm poids.

[0014] L'étape d) d'alkylation est réalisée dans la section d'alkylation qui peut comprendre un ou plusieurs réacteurs. Le principal objectif de l'étape d) est d'alourdir les composés soufrés, par addition de mono-oléfiniques présentes dans la charge. Les composés soufrés susceptibles de réagir sont les composés thiophéniques de type alkylthiophène, et dans une moindre mesure des composés de type mercaptans. Ces réactions n'impliquent aucune transformation des composés aromatiques car ces composés présentent une réactivité beaucoup plus faible que les composés oléfiniques et soufrés et ne sont donc pas transformés, ce qui est favorable au maintien de l'indice d'octane.

De façon surprenante, il a été découvert qu'il était possible d'alkyler les alkylthiophènes dont les groupements alkyles comportent 1 à 4 atomes de carbone, notamment les alkylthiophènes de type ethylthiophène, diméthylthiophène, propylthiophène et butylthiophène, par des mono-oléfiniques comprenant 7 atomes de carbone ou plus et des alkenyl aromatiques. Toutefois, la réactivité des oléfines longues étant plus faible que la réactivité des oléfines courtes, il peut être avantageux de mélanger à la charge un flux contenant des butènes ou pentènes.

[0015] L'étape d) d'alkylation consiste généralement à mettre en contact la fraction à traiter avec un catalyseur acide solide dans des conditions de débit, température et pression choisies pour promouvoir l'addition des mono-oléfiniques et alkénylaromatiques sur les composés soufrés. Les composés soufrés lourds ainsi formés présentent généralement une température d'ébullition supérieure au point final typique de l'essence, c'est-à-dire supérieur à 220°C. Typiquement, ils peuvent donc être séparés de l'essence par simple distillation.

Le catalyseur mis en oeuvre dans l'étape d) dite d'alkylation est de préférence un catalyseur acide solide. Tout catalyseur susceptible de promouvoir l'addition de composés hydrocarbonés insaturés sur les composés soufrés peut être utilisé dans la présente invention. On utilise généralement les zéolithes, les argiles, les silices fonctionnalisées, les silico-aluminates présentant une acidité ou les supports greffés de groupes fonctionnels acides ou encore les résines échangeuses d'ions acides.

De préférence, on utilise des résines échangeuses d'ions acides, de façon très préférée des résines échangeuses d'ions acides polymériques telles que les résines acides sulfoniques. Pour cette application les résines commercialisées par la société Rhom&Haas sous le nom d'Amberlyst15, Amberlyst35 ou Amberlyst 36 peuvent être utilisées. On peut également utiliser la résine TA801 commercialisée par la société Axens.

Il est également possible d'utiliser des catalyseurs à base d'acide phosphorique tels que décrit dans le brevet US 6,736,963 obtenus par comalaxage d'acide phosphorique et de silice amorphe de type kieselguhr.

Outre les acides supportés, il est également possible, tout en restant dans le cadre de l'invention, d'utiliser des acides à base d'oxydes inorganiques incluant les aluminés, les silices, les silices aluminées et plus particulièrement les zéolithes telles que les zéolithes faujasites, mordenites, L, omega, X, Y, beta, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-18 et ZSM-20. Les catalyseurs peuvent également consister en une mixture de différents acides de Lewis (par exemple, BF₃, BC13, SbF₅ et AlCl₃) avec un oxyde métallique non zéolithique tel que la silice, l'alumine, les silices-aluminés.

[0016] La température d'opération est généralement ajustée en fonction du catalyseur choisi, afin d'atteindre le taux de transformation des composés soufrés désiré. La température est généralement comprise entre 30°C et 300°C, et de préférence, entre 40°C et 250°C.

Dans l'hypothèse où le catalyseur utilisé est une résine échangeuse d'ions acide, la température n'excède pas 200°C et de façon préférée 150°C afin de préserver l'intégrité du catalyseur.

Dans le cas où le catalyseur utilisé est un acide phosphorique sur silice, la température est supérieure à 100°C et inférieure à 250°C, de préférence supérieure à 140°C et inférieure à 220°C.

[0017] Le volume de catalyseur mis en oeuvre est tel que le rapport entre le débit volumique de charge à traiter et le volume catalytique encore appelé vitesse horaire spatiale est typiquement compris entre 0,05 h⁻¹ et 5 h⁻¹, de préférence entre 0,07 h⁻¹ et 3 h⁻¹ et de façon très préférée entre 0,1 h⁻¹ et 2 h⁻¹.

[0018] La pression est généralement ajustée afin de maintenir le mélange réactionnel en phase liquide. Typiquement, la pression est comprise entre 1,0 MPa et 4,0 MPa, de préférence comprise entre 1,5 MPa et 4,0 MPa.

[0019] L'étape d'alkylation d) est typiquement mise en oeuvre dans au moins un réacteur cylindrique à lit fixe. Toutefois, il est préférable de disposer de plusieurs réacteurs opérés en série ou en parallèle afin de garantir une opération continue malgré la désactivation du catalyseur. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'étape d'alkylation est réalisée dans 2 réacteurs identiques et connectés entre eux, l'un étant en opération pendant que l'autre est à l'arrêt et chargé de catalyseur frais prêt à être utilisé. Ce dispositif permet notamment d'opérer l'unité continûment pendant les phases de remplacement ou pendant les phases de régénération in situ du catalyseur utilisé.

[0020] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'étape d'alkylation est réalisée dans 3 réacteurs qui peuvent être opérés en parallèle ou en série. Dans ce dernier cas, la charge alimente successivement deux réacteurs, un premier contenant un catalyseur partiellement utilisé, et le second contenant du catalyseur frais. Le troisième réacteur est laissé à l'arrêt, chargé de catalyseur frais et prêt à être utilisé. Lorsque le catalyseur du premier réacteur est désactivé, le réacteur est arrêté, le second réacteur est alors opéré en première position et le troisième réacteur initialement à l'arrêt est opéré en seconde position. Le premier réacteur arrêté peut alors être déchargé et son catalyseur remplacé par un lot de catalyseur frais.

[0021] En parallèle des réactions d'alkylation des composés soufrés, il peut se produire, dans le réacteur, des réactions de dimérisation des oléfines, entraînant un alourdissement de la fraction hydrocarbonée traitée. Toutefois, les composés de type aromatique sont très peu voire même non convertis dans le réacteur. Généralement la conversion des aromatiques est inférieure à 10%. de préférence à 5%, ce qui permet de préserver l'indice d'octane de la coupe. Les réactions d'alkylation des composés soufrés et de dimérisation des oléfines présentent un caractère exothermique, c'est-à-dire qu'elles sont favorisées à basse température et dégagent de la chaleur. Afin de limiter le dégagement de chaleur, et d'atteindre des températures excessives dans le réacteur, il peut être avantageux de recycler une fraction du ou des effluents du ou des réacteurs, à l'entrée du ou des réacteurs. Le taux de recyclage, défini comme le débit d'effluent recyclé divisé par le débit de charge fraîche est typiquement compris entre 0,2 et 4 et de préférence compris entre 0,5 et 2.

[0022] Dans le cas particulier où le catalyseur utilisé est une résine échangeuse d'ions, il peut être avantageux de mettre en oeuvre le catalyseur en lit dit expansé. Pour cela, la charge est généralement injectée par le bas du réacteur, à une vitesse linéaire suffisante pour entraîner une mise en suspension des billes de catalyseur. Ce type de mise en oeuvre présente l'avantage de limiter le gradient de températures dans le réacteur, c'est-à-dire la différence de température entre la sortie et l'entrée du réacteur, et d'assurer une bonne distribution de la charge hydrocarbonée liquide et une bonne homogénéité thermique dans le réacteur.

[0023] Selon un mode préféré, un système d'appoint/soutirage du catalyseur peut être rajouté au réacteur afin de soutirer en continu du catalyseur utilisé et réaliser un appoint de catalyseur frais.

[0024] Selon le mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise un catalyseur de type résine échangeuse d'ions acide car c'est un catalyseur qui s'avère très actif et qui permet d'opérer le réacteur à une faible température, c'est-à-dire à une température généralement inférieure à 200°C, ce qui permet de limiter la formation de gommes et polymères qui sont des produits facilement formés par réaction de condensation des composés insaturés de type polyoléfiniques ou alkénylaromatiques dans les fractions intermédiaires de vapocraquage. Ainsi, la vitesse spatiale (VVH) est ajustée afin de permettre une opération à la température la plus basse possible, compatible avec les performances recherchées. Typiquement, on peut opérer le réacteur à une VVH comprise entre 0,1 h⁻¹ et 2 h⁻¹ et une température inférieure à 80°C. Lorsque le catalyseur se désactive, il est nécessaire d'augmenter progressivement la température pour maintenir les performances. La température peut alors être augmentée progressivement jusqu'à atteindre généralement 150°C voire 200°C maximum.

[0025] Le catalyseur usé peut subir un traitement de régénération soit dans le réacteur lorsque celui-ci est isolé du circuit soit en dehors du réacteur lorsque qu'un système de soutirage et appoint du réacteur a été prévu. En fonction du type de catalyseur utilisé, on peut avoir recours à au moins un des traitements suivants :

- lavage par composés oxygénés
- lavage par composés aromatiques
- stripping par gaz (azote, hydrogène, vapeur)
- combustion par air dilué

[0026] Selon un mode préféré, une fraction de la coupe légère C5 est injectée dans la coupe lourde C7+, C8+ ou C9+ puis envoyé à l'étape d'alkylation. Ce mélange permet d'augmenter la quantité de mono-oléfiniques réactives et de favoriser ainsi la conversion des composés soufrés.

-étape e)

[0027] C'est une étape de distillation de l'effluent de l'étape d) destinée à produire une fraction légère directement utilisable comme base essence, et une fraction lourde C11+ ou C12+ riche en composés soufrés et utilisée comme distillat moyen ou fuel. La fraction légère présente un point final généralement inférieur à 230°C et de préférence inférieur à 220°C.

Description des figures

- Figure 1

[0028] La figure 1 présente un mode de réalisation préféré de l'invention. La charge est alimentée par la ligne 1 et traitée dans une unité d'hydrogénation sélective HD1 pour réaliser notamment une dédénisation et réduction d'alkenyl aromatiques préalable. La charge dédénisée circule par la ligne 2 et est fractionnée dans une colonne de distillation 3 en une fraction C5 circulant par la ligne 4, typiquement recyclée au vapocraquage ou utilisée comme base essence, et une fraction C6+ circulant dans la ligne 5. Cette coupe C6+ est fractionnée dans une colonne de distillation 7 en une fraction C6-C_n (où n=7 ou 8) circulant dans la ligne 8, et une fraction C_{n+1}+ circulant dans la ligne 9. La coupe C6-C_n alimente une unité d'hydrotraitement HD2 qui réalise une désulfuration poussée de la coupe C6-C_n et une hydrogénation profonde des mono-oléfiniques. On peut par exemple utiliser les catalyseurs LD145/HR406 commercialisés par la société Axens pour réaliser cette étape. La coupe C6-C_n traitée, évacuée par la ligne 10 peut avoir par exemple moins de 1 ppm poids de soufre et moins de 50 ppm poids de mono-oléfiniques. On cherche généralement à minimiser l'hydrogénation des aromatiques dans cette coupe afin de maximiser leur récupération ultérieure pour des applications pétrochimiques. La coupe C_{n+1}+ sortant du fond de la colonne 7 par la ligne 9 alimente la section ALK dite section d'alkylation pour produire une coupe alkylée récupérée par la ligne 11. Il est possible d'injecter une fraction de la coupe C5 issue de la colonne 3 par l'intermédiaire de la ligne 6 dans la charge de la section d'alkylation afin d'augmenter la quantité d'oléfiniques réactives et de favoriser ainsi la conversion des composés soufrés. La coupe produite dans la section ALK d'alkylation est envoyée par la ligne 11 vers une colonne de distillation 12 pour produire, en tête, une coupe C_{n+1}-C12 récupérée par la ligne 13 appauvrie en soufre destinée à être utilisée comme base essence, et en fond une coupe C12+ récupérée par la ligne 14 qui peut être utilisée comme fuel domestique et dans laquelle se concentrent les composés soufrés alkylés dans la section d'alkylation. La coupe C_{n+1}-C12 récupérée par la ligne 13 contient généralement moins de 100 ppm de soufre voire moins de 50 ppm de soufre ou bien dans l'objectif de la production d'essences à très faible teneur en soufre, moins de 10 ppm de soufre.

- Figure 2

[0029] La figure 2 détaille un mode de réalisation préféré de l'étape d'alkylation d). La section d'alkylation est constituée de deux réacteurs R1 et R2 qui peuvent être opérés en parallèle. La fraction C_{n+1} (où $n=7$ ou 8) récupérée de la colonne de distillation 7 par la ligne 9 est éventuellement mélangée à une fraction de la coupe C5 par la ligne 6. Le mélange ainsi constitué (ligne 9a) est envoyé vers le réacteur R1 par la ligne 9b et le produit d'alkylation est récupéré par la ligne 9d. Pendant cette phase le réacteur R2 est chargé de catalyseur frais et actif et laissé à l'arrêt. Lorsque le catalyseur contenu dans le réacteur R1 est désactivé, le réacteur R1 est arrêté et la charge à traiter est envoyée vers le réacteur R2 par la ligne 9c. Le produit d'alkylation est récupéré par la ligne 9e. Pendant ce temps, le catalyseur contenu dans le réacteur R1 est déchargé et remplacé par une charge de catalyseur frais. Ce dispositif particulier permet de maintenir une opération continue même lorsque le catalyseur est désactivé.

Exemples

[0030] L'exemple suivant explicite, de façon non limitative, des catalyseurs et conditions opératoires utilisables dans le procédé selon l'invention.

[0031] On fractionne des effluents de vapocraquage de naphta dans une installation de traitement de ces effluents, comprenant une distillation primaire, pour produire, notamment une coupe essence de pyrolyse α , comprenant essentiellement des C5 et des hydrocarbures plus lourds jusqu'à un point final ASTM de 210°C.

[0032] Cette coupe essence de pyrolyse α possède les caractéristiques suivantes :

- Teneur en soufre : 200 ppm poids
- Composition de la coupe essence de pyrolyse α (% poids)

	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12+	Total
n-paraffins	0,0	0,1	3,6	1,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2
i-paraffins		0,0	2,7	1,4	0,3	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	4,9
mono- olefins	0,2	0,6	5,3	1,7	0,7	1,0	0,4	0,3	1,0	0,9	12,1
diolefins	0,0	1,1	10,3	3,9				3,4	1,8	0,1	20,8
naphthenes			0,5	1,3	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5
aromatics				26,6	11,8	4,2	2,0	1,9	0,7	0,1	47,3
alkenyls aromatiques						3,5	3,1	0,5	0,0	0,0	7,1
Total	0,2	1,8	22,4	36,4	13,5	9,2	5,6	6,2	3,6	1,1	100,0

[0033] Cette coupe essence de pyrolyse est traitée selon le schéma de procédé décrit à la figure 1.

Catalyseur et conditions opératoires de la première étape d'hydrotraitement : HD1

[0034] Le catalyseur utilisé pour l'étape HD1 est constitué de 0,3% poids de palladium déposé sur un support d'alumine poreuse. Le catalyseur est disposé en deux lits dans un réacteur avec un dispositif permettant d'injecter un fluide destiné notamment à refroidir le mélange réactionnel entre les deux lits.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température de sortie réacteur : 110°C

Pression de sortie réacteur : 3,0 MPa

VVH (vitesse horaire spatiale) : 2,4 h⁻¹

Taux d'hydrogène (gaz total entrée réacteur) : 90 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge.

[0035] Le produit ainsi hydrotraité est distillé afin de séparer les fractions C5, C6-C8 et C9+.

[0036] La fraction C9+ nommée fraction β présente les caractéristiques suivantes :

Intervalle de distillation ASTM : 145°C - 218°C

Densité : 0,9

Teneur en soufre : 300 ppm poids

EP 1 972 678 A1

Teneur en aromatiques : 58 % poids dont 1,0 % poids de diaromatiques

Teneur en mono-oléfines + paraffines + naphthènes: 37% poids

Teneur en dioléfines + alkenyl aromatiques : 5 % poids

5 Catalyseur et conditions opératoires de l'étape d'alkylation

[0037] Le catalyseur utilisé pour l'étape d'alkylation est le catalyseur acide TA801 commercialisé par la société Axens. Le catalyseur est disposé en un seul lit.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

10

Température d'entrée du réacteur : 80°C

Pression de sortie réacteur : 3,0 MPa

VVH (vitesse horaire spatiale) : 0,25 h⁻¹

15 **[0038]** Le produit ainsi récupéré nommé essence γ présente les caractéristiques suivantes :

Intervalle de distillation ASTM : 145°C - 285°C

Densité : 0,92

Teneur en soufre : 300 ppm poids

20

Teneur en aromatiques : 57% poids dont 1 % de diaromatiques

Teneur en oléfines : 33% poids

[0039] L'essence γ est ensuite distillée afin de récupérer une première fraction légère γ_1 dont la gamme d'ébullition correspond à la coupe essence, et une fraction lourde γ_2 .

25 **[0040]** Les caractéristiques de l'essence γ_1 sont les suivantes :

Intervalle de distillation ASTM : 145°C - 220°C

Densité : 0,9

Teneur en soufre : 46 ppm poids

30

Teneur en aromatiques : 58% poids dont 1% de diaromatiques

Teneur en oléfines : 27% poids

[0041] Le point final de l'essence γ_1 peut être ajusté en fonction des spécifications essence de chaque pays.

[0042] Les caractéristiques de l'essence γ_2 sont les suivantes :

35

Intervalle de distillation ASTM : 220°C - 285°C

Teneur en soufre : 1300 ppm poids

[0043] L'essence γ_1 peut être incorporée directement au pool essence à basse teneur en soufre.

40

[0044] L'essence γ_2 peut être utilisée comme fuel domestique.

Revendications

45 **1.** Procédé de traitement d'un effluent de vapocraquage d'hydrocarbures correspondant à une coupe ayant une température d'ébullition comprise entre 0°C et 250°C comprenant :

a) au moins une étape d'hydrogénation sélective appelée HD1 de la charge

50

b) un fractionnement dans une ou plusieurs colonnes de distillation de l'effluent de l'étape a) afin de produire, au moins une coupe légère C5, une coupe intermédiaire C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinée à la production d'aromatiques, une coupe lourde C7+ ou C8+ ou C9+ destinée à la production d'essence

c) au moins une étape d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation profonde de la coupe intermédiaire appelée HD2

55

d) au moins une étape d'alkylation de la coupe lourde C7+, C8+ ou C9+ en mélange avec une fraction de la coupe légère C5 à une température comprise entre 30°C et 300°C, à une vitesse horaire spatiale comprise entre 0,05 h⁻¹ et 5 h⁻¹ et à une pression comprise entre 1,0 MPa et 4,0 MPa, ladite étape d'alkylation consistant en un traitement sur catalyseur acide solide choisi dans le groupe constitué par les résines échangeuses d'ions acides, les zéolithes, les argiles, les silices fonctionnalisées, les silico-aluminates présentant une acidité et les supports greffés de groupes fonctionnels acides, ledit catalyseur acide solide permettant un alourdissement

des composés soufrés

e) au moins une étape de distillation de l'effluent de l'étape d) destinée à produire une fraction légère directement utilisable comme base essence à basse teneur en soufre, et une fraction lourde C11+ ou C12+ riche en composés soufrés et utilisée comme distillat moyen ou fuel

5

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le catalyseur est choisi dans le groupe constitué par les résines échangeuses d'ions acides.

10

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'alkylation d) est mise en oeuvre dans plusieurs réacteurs opérés en série ou en parallèle.

15

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel l'étape d'alkylation d) est mise en oeuvre dans 2 réacteurs identiques connectés entre eux, l'un étant en opération pendant que l'autre est à l'arrêt et chargé de catalyseur frais prêt à être utilisé.

20

5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4 dans lequel une fraction des effluents de l'étape d'alkylation d) est recyclée à l'entrée des réacteurs d'alkylation.

6. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le catalyseur est mis en oeuvre en lit expansé.

7. Procédé selon l'une des revendications 3, 4 ou 5 dans lequel un système d'appoint/soutirage du catalyseur est ajouté aux réacteurs de l'étape d) afin de soutirer en continu du catalyseur usé et réaliser un appoint de catalyseur frais.

25

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le ou les catalyseurs utilisés pour l'étape d) subissent un traitement de réjuvenation soit dans le réacteur lorsque celui ci est isolé du circuit soit en dehors du réacteur lorsque qu'un système de soutirage et appoint du réacteur a été prévu.

30

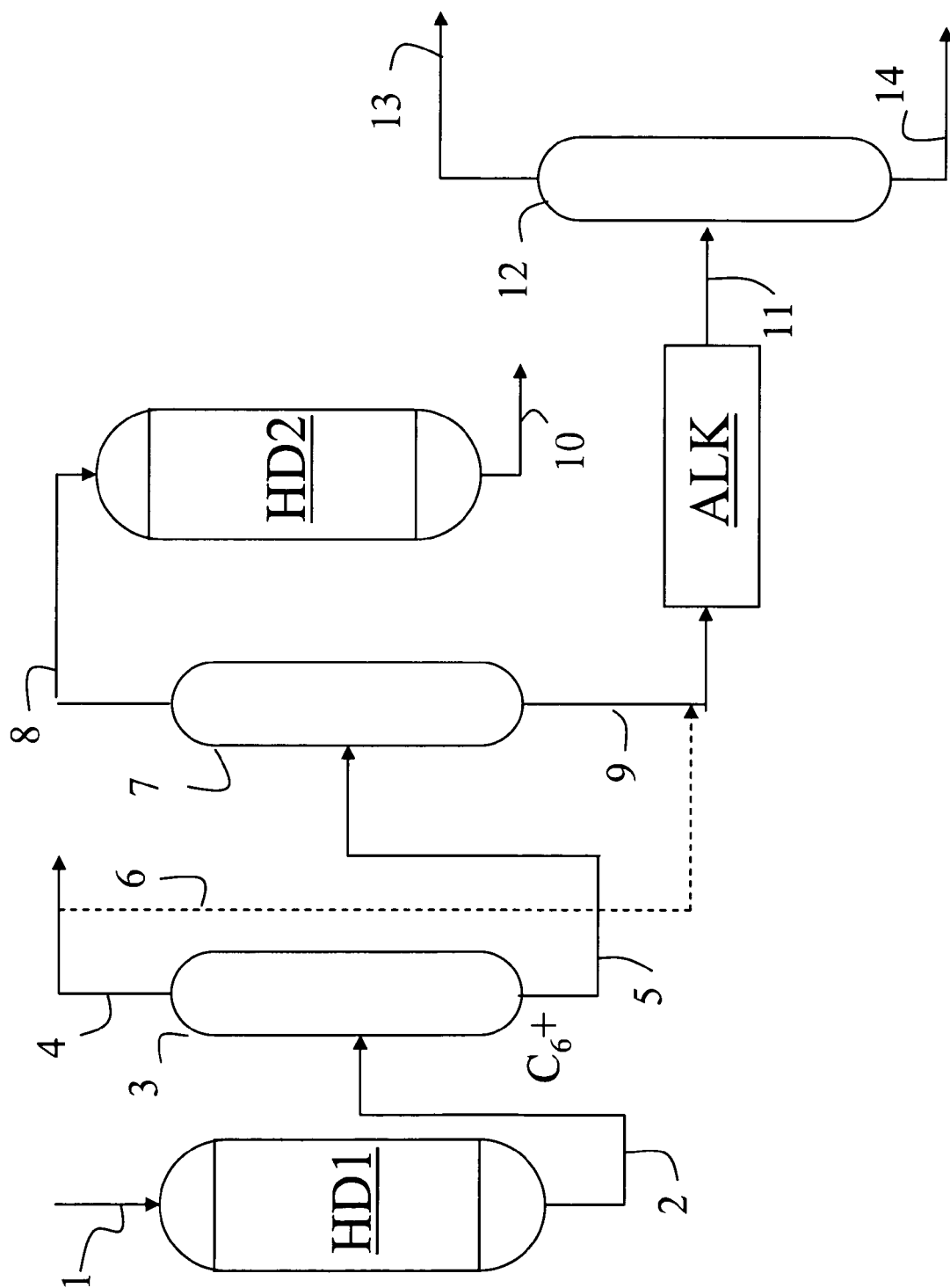
35

40

45

50

55

**FIGURE 1**

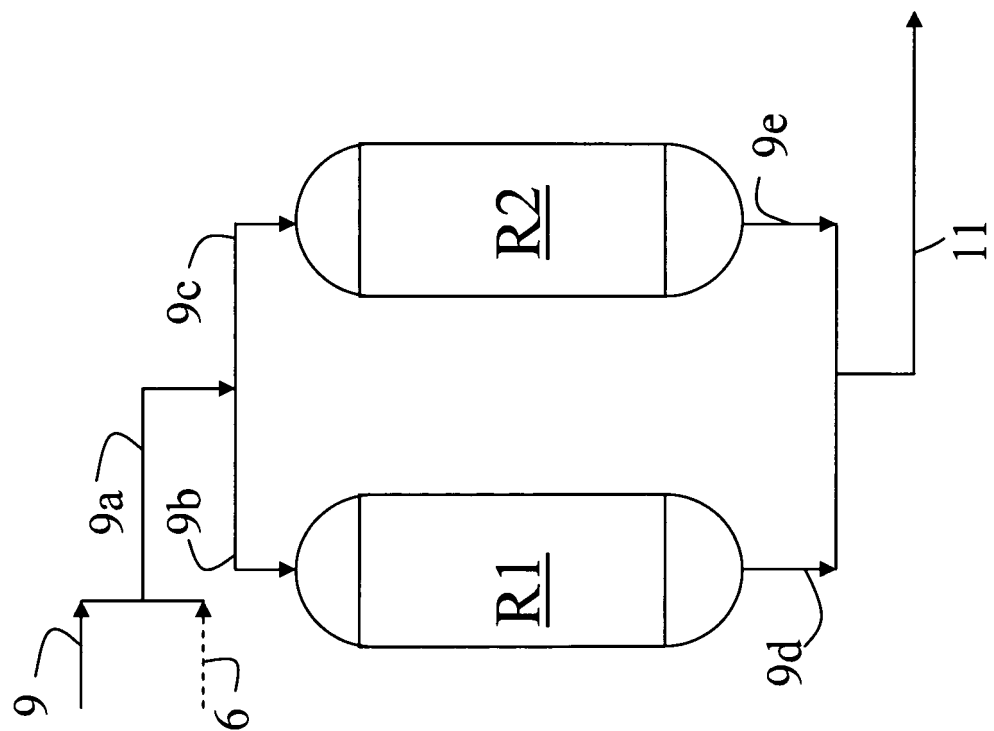


FIGURE 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 08 29 0204

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,A	FR 2 858 981 A (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 25 février 2005 (2005-02-25) * revendications; figure 1 * * page 1, ligne 30 - page 2, ligne 3 * * page 6, ligne 6-31 * -----	1-8	INV. C10G69/12 C10G29/20 C10G45/32 C10G45/40 C10G69/14
A	US 2003/034276 A1 (PRADHAN VIVEK R [US] ET AL) 20 février 2003 (2003-02-20) * revendications 1,3,19 * * page 3, alinéa 22 * * page 4, alinéas 25,26,28,30 * * page 7, alinéa 56 * * page 8, alinéa 62 * -----	1-8	
D,A	US 6 048 451 A (HUFF JR GEORGE A [US] ET AL) 11 avril 2000 (2000-04-11) * revendication 1 * * colonne 4, ligne 9-34 * * colonne 7, ligne 43 - colonne 8, ligne 10 * * colonne 8, ligne 32-53 * * colonne 9, ligne 58-65 * -----	1-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	US 3 271 297 A (WALTER KRONIG ET AL) 6 septembre 1966 (1966-09-06) * revendication 1; figure * -----	1-8	C10G
A	US 3 689 401 A (GOMI SHINPEI ET AL) 5 septembre 1972 (1972-09-05) * revendication 1 * -----	1-8	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 23 juillet 2008	Examineur Harf, Julien
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 08 29 0204

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.

23-07-2008

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2858981	A	25-02-2005	EP 1508609 A1	23-02-2005
US 2003034276	A1	20-02-2003	AT 371004 T	15-09-2007
			DE 60221990 T2	15-05-2008
			EP 1412457 A2	28-04-2004
			ES 2290308 T3	16-02-2008
			JP 2004537613 T	16-12-2004
			WO 03012276 A2	13-02-2003
US 6048451	A	11-04-2000	AU 6026098 A	03-08-1998
			DE 69816208 D1	14-08-2003
			DE 69816208 T2	03-06-2004
			EP 0902822 A1	24-03-1999
			ES 2203924 T3	16-04-2004
			JP 2000507303 T	13-06-2000
			WO 9830655 A1	16-07-1998
			US 5863419 A	26-01-1999
US 3271297	A	06-09-1966	DE 1183072 B	10-12-1964
			GB 953747 A	02-04-1964
US 3689401	A	05-09-1972	BE 760226 A1	17-05-1971
			CA 936821 A1	13-11-1973
			DE 2061137 A1	05-08-1971
			FR 2070817 A1	17-09-1971
			GB 1323105 A	11-07-1973
			NL 7018075 A	15-06-1971
			SU 532344 A3	15-10-1976

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2858981 [0004]
- US 6048451 A [0004]
- US 6736963 B [0015]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **A. CHAUVEL ; G. LEFEBVRE.** le livre Petrochemical Processes. 155-160 [0007]