



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
07.03.2012 Bulletin 2012/10

(21) Numéro de dépôt: **11290375.2**

(22) Date de dépôt: **17.08.2011**

(51) Int Cl.:
C10G 50/00 (2006.01) **C10G 45/02** (2006.01)
C10G 45/32 (2006.01) **C10G 45/00** (2006.01)
C10G 69/12 (2006.01) **C10G 69/04** (2006.01)
C10G 69/08 (2006.01) **C10G 67/06** (2006.01)
C10G 25/02 (2006.01)

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

(30) Priorité: **07.09.2010 FR 1003559**

(71) Demandeur: **IFP Energies nouvelles**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Coupard, Vincent**
69100 Villeurbanne (FR)
• **Pucci, Annick**
78290 Croissy sur Seine (FR)
• **Debuisschert, Quentin**
92500 Rueil Malmaison (FR)

(54) **Procédé de production de carburants kérosène et diesel à partir de coupes insaturées légères et de coupes aromatiques riches en BTX**

(57) Procédé de production de carburants kérosène et diesel à partir d'une coupe dite naphta craqué léger, à laquelle on peut ajouter une quantité quelconque de

coupe LPG, et d'une coupe aromatique riche en BTX, faisant appel à une étape d'oligomérisation d'oléfines et d'alkylation des oléfines sur les aromatiques.

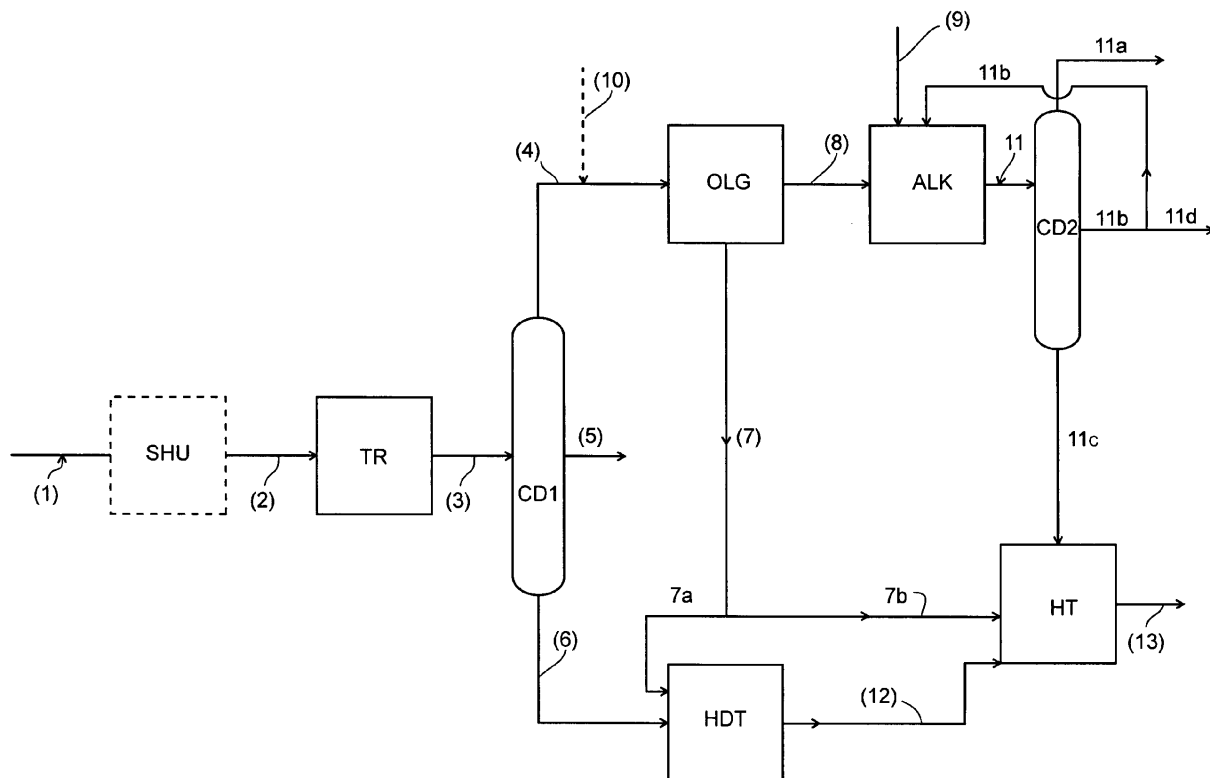


Fig. 1

Description**INTRODUCTION**

5 **[0001]** L'évolution des moteurs automobiles entraîne actuellement une augmentation de la demande en carburant diesel au dépend de celle de l'essence.

[0002] Les prévisions concernant l'évolution du marché des carburants automobiles indiquent une diminution quasi généralisée dans le monde de la demande en essence.

10 **[0003]** Ainsi, alors qu'en 2000 le rapport de consommation d'essence par rapport au diesel était de 2, on prévoit qu'il sera proche de 1,5 en 2015.

[0004] Pour l'Union Européenne, cette diminution est extrêmement forte, puisque ce rapport qui était de 1 en 2000, devrait passer à 0,5 en 2012, et même encore baisser au delà.

[0005] Par ailleurs, la demande en kérosène devrait également significativement augmenter dans les prochaines années en liaison avec l'évolution du marché du transport aérien.

15 **[0006]** Cette évolution inéluctable vers une demande accrue en distillats moyens, et la diminution de la demande en essence pose à l'industrie du raffinage un grave problème d'adaptation de l'offre à la demande, et ceci dans un délai très court peu compatible avec la construction de nouvelles installations coûteuses et longues à mettre en oeuvre, telles que les hydrocraquages de gasoil sous vide.

20 **[0007]** La présente invention propose une solution attractive permettant à partir de naphta craqué léger (incluant éventuellement une proportion quelconque de coupes oléfiniques C3 et C4 dite "LPG"), et d'une coupe aromatique riche en BTX, de répondre à une demande accrue en carburant diesel et kérosène, sans impliquer d'unités neuves et coûteuses d'hydrocraquage.

[0008] La solution décrite dans la présente invention est particulièrement bien adaptée à des remodelages d'unités de raffinage existantes.

ART ANTERIEUR

30 **[0009]** Dans un marché dominé par la consommation d'essence, comme c'est le cas par exemple aux États-Unis, la production de carburant diesel est assurée essentiellement à partir des distillats moyens dit "straight run", c'est à dire provenant de la distillation directe du pétrole brut.

[0010] Ces distillats moyens doivent être hydrotraités pour répondre aux spécifications maintenant très sévères de teneur en soufre (10 ppm max) et de teneurs en aromatiques. Actuellement, cette production est notoirement insuffisante et oblige les raffineurs dans certaines zones géographiques, et notamment l'Europe, à importer du carburant diesel pour satisfaire à la demande intérieure.

35 **[0011]** Inversement, et particulièrement en Europe, les raffineurs font face à des excédents d'essence dont les exportations dans les zones géographiques déficitaires sont incertaines à court terme en raison de l'augmentation des capacités de raffinage et/ou de la baisse de consommation dans les zones concernées.

40 **[0012]** Pour toutes ces raisons, un certain nombre de raffineurs ont construit des installations d'hydrocraquage qui permettent de transformer des coupes lourdes telles que le gasoil sous-vide en carburant diesel de très bonne qualité. Néanmoins, ce procédé est très coûteux en investissement et utilités car il fonctionne à très haute pression (supérieures à 100 bars), et entraîne une très forte consommation d'hydrogène (de l'ordre de 10 à 30 kg d'hydrogène par tonne de charge), nécessitant d'implanter une installation spécifique de production d'hydrogène. D'autres solutions moins coûteuses pour produire du carburant diesel sont envisageables, à savoir l'oligomérisation des oléfines légères ayant de 3 à 6 atomes de carbone, par exemple issues du craquage catalytique. Cependant ces coupes oléfiniques contiennent 45 très souvent des impuretés sulfurées et azotées qui désactivent rapidement le catalyseur d'oligomérisation et peuvent rendre le procédé moins économique. Il est donc nécessaire de purifier la charge de l'oligomérisation. Ceci se fait en ajoutant des équipements de purification, le plus souvent en plusieurs étapes, incluant des masses adsorbantes diverses, régénératives ou non régénératives.

50 **[0013]** La présente solution peut se définir comme une alternative à la solution "hydrocraquage", faisant appel à une oligomérisation d'oléfiniques légères de 3 à 10 atomes de carbone, de manière préférée de 4 à 6 atomes de carbone, couplée à une alkylation des oléfines de 8 à 10 atomes de carbone, n'ayant pas réagi à l'oligomérisation sur une coupe riche en BTX, généralement disponible à partir d'un reforming semi régénératif ou régénératif.

[0014] Cette alkylation aboutit à une coupe située dans la gamme des distillats moyens (gazole ou kérosène) qu'il faut ensuite hydrotraiter et/ou hydrogéner pour aboutir à des produits commerciaux.

55 **[0015]** La solution objet de la présente invention reste économiquement beaucoup moins coûteuse que la solution hydrocraquage en termes d'investissement, d'utilités et de consommation d'hydrogène, et conduit à une réduction d'essence et une augmentation de distillat dans le même ordre de grandeur.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

[0016] La présente invention décrit un procédé de production de gazole (13) à partir d'une coupe essence (1) provenant d'une unité de craquage catalytique, et d'une coupe BTX (9) provenant d'une unité de reformage catalytique des essences, faisant appel à l'enchaînement d'étapes suivantes:

- une étape optionnelle 1 d'hydrogénation sélective (SHU) de la coupe essence de départ,
- une étape 2 de traitement sur catalyseur acide (TR) de l'effluent issu de l'étape 1,
- une étape 3 de distillation de l'effluent de l'étape 2 réalisée dans une première colonne à distiller (CD1) permettant de séparer en tête une coupe oléfinique (4) ayant un point final d'ébullition d'environ 60°, intermédiairement une coupe (5) d'intervalle de distillation compris entre 60°C et 150°C, et en fond une coupe (6) de point d'ébullition supérieur à 150°C, qui est envoyée vers une unité d'hydrotraitement (HDT), l'effluent (12) de l'unité d'hydrotraitement étant envoyé vers une unité d'hydrogénation totale (HT) qui produit le gazole recherché (13).
- une étape 4 d'oligomérisation (OLG) de la coupe oléfinique (4) éventuellement en mélange avec une coupe LPG (10) contenant des oléfines, de laquelle on extrait après distillation un flux (7) d'oléfines oligomérisées à nombre d'atomes de carbone allant de 8 à 20, qui est envoyée pour une première partie par le flux 7a, vers l'unité d'hydrotraitement (HDT) constituant l'étape (6), et pour une seconde partie par le flux 7b, vers l'unité d'hydrogénation totale (HT),
- une étape 5 d'alkylation du flux (8) d'oléfines en C3 et en C8 sur la coupe BTX (9), l'effluent (11) de l'unité d'alkylation (ALK) étant envoyé dans une seconde colonne à distiller (CD2) de laquelle on extrait 3 coupes:
 - une coupe essence (11a) de point d'ébullition inférieur à 100°C qui est envoyée vers le pool essence,
 - une coupe intermédiaire (11b) d'intervalle de distillation compris entre 100°C et 150°C, essentiellement constituée des BTX n'ayant pas réagi, qui est en majorité recyclée à l'entrée de l'unité d'alkylation (ALK), à l'exception d'une fraction constituant la purge de ladite unité (ALK) qui est elle même envoyée au pool essence après stabilisation,
 - une coupe lourde (11c) de point d'ébullition supérieur à 150°C qui est envoyée à l'unité d'hydrogénation totale (HT) de laquelle est extrait le gazole recherché (13).

[0017] La coupe essence constituant la charge (1) est généralement une essence de craquage catalytique qui contient de 5 à 10 atomes de carbone, et de manière préférée, de 5 à 7 atomes de carbone.

[0018] Selon une variante préférée du procédé selon la présente invention, l'étape 2 de traitement sur catalyseur acide (TR) fait appel à un catalyseur acide de type résine échangeuse d'ion, ou phosphorique supporté, ou tout catalyseur acide préalablement utilisé dans les étapes aval d'oligomérisation (OLG) ou d'alkylation (ALK), dans une gamme de température de 20°C à 350 °C, de manière préférée de 40°C à 250 °C, et dans une gamme de pression de 1 bar à 100 bars, de manière préférée de 10 à 30 bars, et dans une gamme de VVH de 0,1 h-1 à 5 h-1, de manière préférée de 0,3 h-1 à 2,0 h-1.

[0019] On rappelle que 1 bar = 10⁵ Pascal et que la VVH désigne le rapport entre le débit volumique de charge et le volume de catalyseur.

[0020] Selon une autre variante préférée du procédé selon la présente invention, l'étape d'oligomérisation 4 est alimentée par l'essence de craquage (4) et une coupe LPG contenant des oléfines, et travaille sur un catalyseur acide de préférence de type zéolitique, ou silice alumine, dans une gamme de température de 20°C à 400 °C, de manière préférée de 100°C à 350 °C, et dans une gamme pression de 1 à 100 bars, de manière préférée de 20 à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,1 h-1 à 5 h-1 et de manière préférée de 0,2 h-1 à 1,0 h-1.

[0021] Selon une variante préférée du procédé selon la présente invention, l'étape 5 d'alkylation (ALK) est alimentée par l'effluent (8) de l'unité d'oligomérisation (OLG), et par une coupe riche en aromatiques (9) contenant de 6 à 12 atomes de carbone, et de manière encore préférée de 6 à 9 atomes de carbone, et travaille sur un catalyseur acide de préférence de type zéolitique ou silicoaluminate, dans une gamme de température de 20°C à 400 °C, de manière préférée de 100°C à 350 °C, et dans une gamme de pression de 1 bar à 100 bars, de manière préférée de 20 bars à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,05 h-1 à 5 h-1, et de manière préférée de 0,1 h-1 à 2,0 h-1.

[0022] Selon une autre variante préférée du procédé selon la présente invention, l'étape 6 d'hydrotraitement (HDT) utilise un catalyseur contenant au moins un métal choisi parmi le Ni, le Co, et le Mo, et opère dans une gamme de température de 50°C à 400 °C, de manière préférée de 100°C à 350 °C, et dans une gamme de pression de 1 bar à 100 bars, de manière préférée de 20 bars à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,1 h-1 à 10 h-1, et de manière préférée de 0,5 h-1 à 5,0 h-1.

[0023] Selon une autre variante du procédé selon la présente invention, l'étape 6 d'hydrotraitement (HDT) utilise un catalyseur contenant au moins un métal choisi parmi le Pd et le Pt, et opère dans une gamme de température de 50°C à 300 °C, et de manière préférée de 100°C à 250 °C, dans une gamme de pression de 1 bar à 100 bars, et de manière préférée de 20 bar à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,10h-1 à 10 h-1, et de manière préférée de 0,5 h-1 à 5,0h-1.

[0024] Enfin, selon une dernière variante du procédé selon la présente invention, l'étape 2 de traitement sur catalyseur

acide (TR) est précédée d'une étape 1 d'hydrogénation sélective (SHU) de la coupe essence de départ.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0025] La présente invention décrit un procédé d'obtention de carburant diesel ou kérosène à partir de coupes oléfiniques issue typiquement d'une unité de craquage catalytique des essences (notée FCC en abrégé) et d'une coupe riche en BTX (abréviation de benzène, toluène, xylène) issue typiquement d'une unité de reforming semi régénérative ou régénérative, généralement présente sur le même site que l'unité de FCC.

[0026] On entend par "typiquement" le cas le plus fréquent qui n'exclut pas d'autres sources telles que décrites ci après.

[0027] La coupe oléfinique peut également provenir d'unités de type vapocraquage (notée SC en abrégé), d'unité de synthèse Fischer Tropsch (notée FT en abrégé), de cokéfaction (notée CK en abrégé) ou encore d'une unité de visco-réduction (notée VB en abrégé). La coupe riche en BTX peut provenir également d'une unité de vapocraquage (SC), de vaporéformage (notée VR en abrégé), d'une unité de craquage d'oléfines (notée CO en abrégé), ou encore d'une unité transformant le méthanol en oléfines (notée MTO en abrégé).

[0028] La charge à traiter (1) est une essence d'intervalle de distillation compris entre 30°C et 250°C. Cette charge est éventuellement envoyée dans une unité SHU qui permet d'hydrogéner sélectivement les hydrocarbures insaturés générateurs de gomme, tels que les dioléfines. L'effluent traité (2) est envoyé directement ou après distillation dans une unité de traitement (TR) reposant sur l'utilisation d'un catalyseur acide, de préférence un catalyseur de type résine échangeuse d'ions, telle que décrite dans le brevet FR 2.840.620, ou de type acide phosphorique supporté.

[0029] Cette étape a pour but de capter des composés empoisonnants des catalyseurs acides, notamment les composés azotés, et optionnellement, de les transformer en composés plus lourds.

[0030] Il a été en effet observé de manière surprenante que les catalyseurs cités ci dessus, après une période de captation quasi totale des composés azotés, continuent à convertir les composés azotés de la charge en composés plus lourds de sorte que si une distillation est installée en aval du traitement, la coupe légère obtenue en tête de la colonne de distillation est appauvrie en azote. Cette coupe légère de tête peut être traitée sans purification additionnelle sur les catalyseurs acides aval.

[0031] Il a été également observé sur cette étape de traitement (TR), un alourdissement des composés soufrés de sorte que la coupe légère issue de la distillation aval est aussi appauvrie en composés soufrés.

[0032] L'effluent (3) de l'unité de traitement aux résines (TR) est envoyé dans une colonne à distiller (CD1) de laquelle on extrait 3 coupes:

a) une coupe de tête correspondant au flux (4) qui est envoyé dans l'enchaînement d'unités oligomérisation (OLG) - alkylation sur BTX (ALK) en vue de produire une coupe (11) d'intervalle de distillation de type gazole qui est hydrogénée dans l'unité d'hydrogénation totale (HT) pour produire le distillat recherché (13),

b) une coupe intermédiaire (5) qui peut être envoyée dans une unité d'hydrodésulfuration permettant de réduire la teneur en soufre à moins de 10 ppm (non représentée sur la figure 1).

[0033] Ce type d'unité est par exemple l'unité connue commercialement sous le nom de Prime G+, commercialisée par la société AXENS, dont on peut trouver une description dans le brevet FR 2.797.639.

c) une coupe de fond (6) qui est envoyée dans une unité d'hydrotraitement sévère (HDT) permettant de réduire la teneur en soufre à moins de 10 ppm, d'hydrogéner la quasi totalité des oléfines, et de réduire significativement la teneur en aromatiques. L'effluent de l'unité d'hydrotraitement (HDT), noté flux (12), est envoyé vers l'unité d'hydrotraitement total (HT).

[0034] La coupe de tête (4), éventuellement en mélange avec une coupe LPG (10), est envoyée dans une unité d'oligomérisation (OLG) qui va former des oligomères à nombre d'atomes de carbone compris entre 8 et 20 constituant le flux (7).

[0035] En fonction de sa teneur en soufre, ce flux (7) est:

- soit envoyé (flux 7a) vers l'unité d'hydrotraitement (HDT), lorsque sa teneur en soufre est supérieure à 10 ppm,
- soit envoyé (flux 7b) vers l'unité d'hydrogénation totale (HT) lorsque sa teneur en soufre est inférieure à 10 ppm.

[0036] L'unité d'oligomérisation (OLG) fonctionne préférentiellement sur un catalyseur acide de type zéolitique ou silice alumine, dans une gamme de température de 20°C à 400 °C, de manière préférée de 100°C à 350 °C, et dans une gamme pression de 1 bar à 100 bars, de manière préférée de 20 bars à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,1 h-1 à 5 h-1 et de manière préférée de 0,2h-1 à 1,0h-1.

[0037] La fraction d'oléfines légères, de point d'ébullition inférieur à 150°C, n'ayant pas réagi dans l'unité d'oligomé-

risation (OLG) constitue le flux (8) qui alimente l'unité d'alkylation (ALK) qui fait appel à une coupe BTX (9) généralement issue d' une unité de reforming régénératif des essences.

[0038] L'unité d'alkylation des oléfines (8) issues de l'unité d'oligomérisation (OLG), sur la coupe BTX (9) fonctionne préférentiellement sur un catalyseur acide de type zéolitique ou silicoaluminate, dans une gamme de température de 20°C à 400 °C, de manière préférée de 100°C à 350 °C, et dans une gamme pression de 1 bar à 100 bars, de manière préférée de 20 bars à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,05h-1 à 5 h-1 et de manière préférée de 0,1 h-1 à 2,0 h-1.

[0039] L'effluent (11) de l'unité d'alkylation (ALK) est envoyé dans une colonne à distiller (CD2) d'où l'on extrait 3 coupes:

- une coupe essence (11a) de point d'ébullition inférieur à 100°C qui est envoyée vers le pool essence,
- une coupe intermédiaire (11b) d'intervalle de distillation compris entre 100°C et 150°C, essentiellement constituée des BTX n'ayant pas réagi et qui est en majorité recyclée à l'entrée de l'unité d'alkylation, à l'exception d'une fraction constituant la purge de l'unité et qui est elle même envoyée au pool essence après stabilisation,
- une coupe lourde (11c) de point d'ébullition supérieur à 150°C qui est envoyée à l'unité d'hydrogénation totale (HT) de laquelle est extrait le gazole recherché (13).

EXEMPLE

[0040] L'exemple suivant illustre le procédé selon l'invention.

[0041] On part d'une charge constituée d'une essence de craquage catalytique et d'une coupe BTX provenant d'une unité de reformage catalytique. On ajoute également à cette charge une coupe LPG provenant de l'unité de craquage catalytique.

[0042] Les débits massiques des constituants de la charge sont les suivants:

essence (1): 100 t/h
coupe BTX (9): 18 t/h
coupe LPG(10): 25 t/h

[0043] L'essence (1) est introduite dans une unité d'hydrogénation sélective (SHU) qui fonctionne aux conditions suivantes:

- pression 15 bars effectifs
- température 120°C
- catalyseur HR 945 commercialisé par la société Axens, avec une VVH de 2 h-1 l'essence hydrogénée (2) est introduite dans une unité de traitement sur catalyseur acide (TR) qui fonctionne aux conditions suivantes:
- pression 15 bars effectifs
- température 100 °C
- catalyseur TA 801 commercialisé par la société Axens, avec une VVH de 0,5 h-1

[0044] L'effluent (3) de l'unité TR est introduit dans une colonne à distiller (CD1) de laquelle on sépare:

- en tête une coupe oléfinique (4) ayant un point final d'ébullition de 60°C,
- intermédiairement une coupe (5) d'intervalle de distillation compris entre 60°C et 150°C,
- en fond une coupe (6) de point d'ébullition supérieur à 150°C.

[0045] La coupe de tête (4) est mélangée avec une certaine quantité de coupe LPG (10) et le mélange résultant est introduit dans l'unité d'oligomérisation (OLG) qui fonctionne aux conditions suivantes:

- pression: 60 bars effectifs
- température: 160 °C
- catalyseur IP 811 commercialisé par la société Axens, avec une VVH de 0,5 à 2 h-1.

[0046] L'unité d'oligomérisation (OLG) produit d'une part un effluent (7) constitué d'oléfinas oligomérisées qui est envoyé pour partie (7a) en mélange avec la coupe (6) de fond de la colonne à distiller (CD1) dans une unité d'hydro-traitement (HDT) fonctionnant aux conditions suivantes:

- pression 20 bars effectifs
- température 300°C

EP 2 426 189 A1

- catalyseur HR 506 commercialisé par la société Axens, utilisé avec une VVH de 1 h-1. L'effluent (12) de l'unité d'hydrogénation (HDT) est envoyé vers l'unité d'hydrogénation totale (HT), éventuellement en mélange avec la partie (7b) de l'effluent oléfinique (7). L'effluent (13) de l'unité d'hydrogénation totale (HT) constitue la production de gazole recherché aux spécifications suivantes:

indice de cétane moteur : 45
densité 0,775 kg/m³

[0047] L'effluent intermédiaire (5) de la colonne à distiller CD1 est envoyé au pool essence.

[0048] L'unité d'oligomérisation (OLG) produit également un effluent (8) d'oléfiniques en C3 et C4 qui est envoyé avec la coupe BTX (9) dans une unité d'alkylation (ALK) travaillant aux conditions suivantes:

- pression 2500 kPa (k est l'abréviation de kilo soit 10³ pascal)
- température 150°C
- catalyseur zéolithe Y,
- VSL : 2,5 h-1

[0049] L'effluent (11) de l'unité d'alkylation (ALK) est envoyé dans une seconde colonne à distiller (CD2) qui produit en fond un effluent (11c) qui est envoyé dans l'unité d'hydrogénation totale (HT) et contribue donc à la production du gazole recherché (13).

[0050] L'effluent latéral (11b) de la colonne à distiller (CD2) est renvoyé à l'unité d'alkylation (ALK). L'effluent de tête (11a) de la colonne CD2 est envoyé vers le pool essence.

[0051] Les tableaux A et B ci dessous donnent le détail des flux selon le schéma de la figure 1.

[0052] Globalement le procédé selon l'invention a donc produit 66 tonnes / heure de gazole (13), à partir de 100 tonnes /heure d'essence de FCC (1), de 18 tonnes/heure de coupe BTX (9) et de 25 t/h de coupe LPG de FCC (10), soit un rendement (13)/(1)+(9)+(10) de 46% de transformation d'une coupe essence en coupe distillat, utilisable comme base de kérosène ou de gazole.

[0053] Pour la bonne compréhension des tableaux A et B, nous précisons la signification des abréviations utilisées:

C_n désigne une coupe paraffinique à n atomes de carbone

C_n⁻ désigne une coupe oléfinique à n atomes de carbone

A désigne les aromatiques

B désigne le benzène,

T désigne le toluène, X désigne les xylènes

les indices n,i,c signifient respectivement normale (ou linéaire), iso (ou ramifié) et cycliques.

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

TABLEAU "A"

	Feed (1)	Effluent SHU (2)	Effluent TR (3)	CD1 lights (4)	CD1 heart cut (5)	CD1 heavy cut (6)	Feed C4 (10)	Oligo Feed (10)+(4)	Oligo Prod (8)+(7)	Oligo heavies (7)	Oligo lights (8)
C4(i,n)	0.05	0.08	0.08	0.08	-	-	12.00	12.08	12.08	-	12.08
C4=	0.27	0.24	0.22	0.22	-	-	13.00	13.22	0.66	-	0.66
C5(i,n,c)	10.49	11.14	11.14	11.14	-	-	-	11.14	11.14	-	11.14
C5=	13.10	12.74	11.47	11.47	-	-	-	11.47	1.72	-	1.72
C6(i,n,c)	8.57	8.77	8.77	0.88	7.90	-	-	0.88	0.88	-	0.88
C6=	8.34	8.13	8.13	0.81	7.32	-	-	0.81	0.20	-	0.20
B	0.94	0.94	0.94	-	0.94	-	-	-	-	-	-
C7(i,n,c)	6.28	6.28	6.28	-	6.28	-	-	-	-	-	-
C7=	3.61	3.61	3.61	-	3.61	-	-	-	-	-	-
T	4.87	4.87	4.87	-	4.87	-	-	-	-	-	-
C8(i,n,c)	4.09	4.09	4.09	-	4.09	-	-	-	-	-	-
C8=	1.64	1.64	1.64	-	1.64	-	-	-	-	-	-
X	9.70	9.70	9.70	-	9.70	-	-	-	-	-	-
C9(i,n,c)	1.85	1.85	1.85	-	0.56	1.30	-	-	-	-	-
C9=	1.26	1.26	1.26	-	0.38	0.89	-	-	-	-	-
A9	9.93	9.93	9.93	-	1.49	8.44	-	-	-	-	-
C10(i,n,c)	1.90	1.90	1.90	-	-	1.90	-	-	-	-	-
C10=	0.84	0.84	0.84	-	-	0.84	-	-	-	-	-
A10	7.88	7.88	7.88	-	-	7.88	-	-	-	-	-
C11(i,n,c)	0.57	0.57	0.57	-	-	0.57	-	-	-	-	-
C11=	0.70	0.70	0.70	-	-	0.70	-	-	-	-	-
A11	1.28	1.28	1.28	-	-	1.28	-	-	-	-	-
C12(i,n,c)	0.46	0.46	0.46	-	-	0.46	-	-	-	-	-
C12=	0.14	0.14	0.14	-	-	0.14	-	-	-	-	-
A12	0.89	0.89	0.89	-	-	0.89	-	-	-	-	-
C12(i,n,c)	0.02	0.02	0.02	-	-	0.02	-	-	-	-	-
C12=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A12	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-
Oligomères C8-C12	-	-	1.30	-	1.30	-	-	-	17.19	-	17.19

EP 2 426 189 A1

(suite)

	Feed (1)	Effluent SHU (2)	Effluent TR (3)	CD1 lights (4)	CD1 heart cut (5)	CD1 heavy cut (6)	Feed C4 (10)	Oligo Feed (10)+(4)	Oligo Prod (8)+(7)	Oligo heavies (7)	Oligo lights (8)
Oligomères C12-C16	-	-	-	-	-	-	-	-	5.73	5.73	-
Alkylate	-	-									
Dienes	0.33	0.03	0.03	-	-	0.03	-	-	-	-	-
HT oligomers	-	-									
C12-C15											
HT Alkylate	-	-									
<i>S(ppm pds)</i>	<i>1000</i>	<i>800</i>	<i>800</i>	<i>8</i>	<i>320</i>	<i>472</i>	<i>10</i>	<i>9</i>	<i>9</i>	<i>78</i>	<i>0</i>
<i>N(ppm pds)</i>	<i>30</i>	<i>27</i>	<i>14</i>	<i>0</i>	<i>3</i>	<i>11</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>5</i>	<i>0</i>
Total	100.00	100.00	100.00	24.60	50.06	25.35	25.00	49.60	49.60	5.73	43.87

EP 2 426 189 A1

TABLEAU"B"

	Feed BTX	BTX recycle	Alky effluent	Light purge	Heart cut purge	Heavy Product	Heartcut to gasoline	Oligo Heavies to HDT	Oligo Heavies to HT	HDT Effluent (après strippieur) (H2 feed non exemplifié)	HT feed	HDT Effluent (après strippieur) (H2 feed non exemple)
	(9)	(11b) recycle	(11)	(11a)	(11b)	(11c)	(11b)out	(7a)	(7b)	(12a)	(7b+12+11c)	(13)
C4(i,n)	-	-	12.08	12.08	-	-	-	-	-	-	-	-
C4=	-	-	0.01	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
C5(i,n,c)	-	-	11.14	11.14	-	-	-	-	-	-	-	-
C5=	-	-	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
C6(i,n,c)	-	-	0.88	0.88	-	-	-	-	-	-	-	-
C6=	-	-	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7(i,n,c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T	14.00	68.55	70.7	-	70.67	-	2.12	-	-	-	-	-
C8(i,n,c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X	4.00	1.29	-	-	1.33	-	0.04	-	-	-	-	-
C9(i,n,c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.39	1.39	6.40
C9=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.80	0.80	-
A9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.44	8.44	4.22
C10(i,n,c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.98	1.98	6.68
C10=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.76	0.76	-
A10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.88	7.88	3.94
C11(i,n,c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.64	0.64	1.91
C11=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.63	0.63	-
A11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.28	1.26	0.64
C12(i,n,c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.47	0.47	1.05
C12=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.13	0.13	-
A12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.89	0.89	0.45

EP 2 426 189 A1

	Feed BTX	BTX recycle	Alky effluent	Light purge	Heart cut purge	Heavy Product	Heartcut to gasoline	Oligo Heavies to HDT	Oligo Heavies to HT	HDT Effluent (après strippeur) (H2 feed non exemplifié)	HT feed	HDT Effluent (après strippeur) (H2 feed non exemple)
	(9)	(11b) recycle	(11)	(11a)	(11b)	(11c)	(11b)out	(7a)	(7b)	(12a)	(7b+12+11c)	(13)
C12(i,n,c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.02	0.02
C12=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.00
Oligomères C8-C12	-	3.64	3.75	-	3.75	-	0.11	-	-	-	-	-
Oligomères C12-C16	-	-	0.42	-	-	0.42	-	-	5.73	-	6.15	-
Alkylate	-	-	35.06	-	0.00	35.06	0.00	-	-	-	35.06	-
Dienes	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	-
HT oligomers C12-C15												6.15
HT Alkylate												35.06
<i>S(ppm pds)</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	78	12	11	1
<i>N(ppm pds)</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	2	1
Total	18.00	73.48	135.35	24.12	75.75	35.47	2.27	-	5.73	25.35	66.55	66.51

Revendications

1. Procédé de production de gazole à partir d'une coupe essence contenant de 5 à 10 atomes de carbone, et de manière préférée de 5 à 7 atomes de carbone provenant d'une unité de craquage catalytique (1), et d'une coupe BTX (9) provenant typiquement d'une unité de reformage catalytique des essences, faisant appel à l'enchaînement d'étapes suivantes:

- une étape 1 d'hydrogénation sélective (SHU) de la coupe essence de départ,
- une étape 2 de traitement sur catalyseur acide (TR) de l'effluent issu de l'étape 1,
- une étape 3 de distillation de l'effluent de l'étape 2 réalisée dans une première colonne à distiller (CD1) permettant de séparer en tête une coupe oléfinique (4) ayant un point final d'ébullition d'environ 60°, intermédiairement une coupe (5) d'intervalle de distillation compris entre 60°C et 150°C, et en fond une coupe (6) de point d'ébullition supérieur à 150°C qui est envoyée dans une unité d'hydrotraitement (HDT),
- une étape 4 d'oligomérisation (OLG) de la coupe oléfinique (4), éventuellement en mélange avec une coupe LPG (10) contenant des oléfines, de laquelle on extrait après distillation un flux (7) d'oléfines oligomérisées constituant une coupe "kéro" qui est envoyée pour une première partie (7a) vers l'unité d'hydrotraitement (HDT), et pour une seconde partie (7b) vers une unité d'hydrogénation totale (HT),
- une étape 5 d'alkylation du flux (8) d'oléfines en C3 et en C4 issu de l'étape 4 d'oligomérisation sur la coupe BTX (9) riche en aromatiques contenant de 6 à 12 atomes de carbone, et de manière préférée 6 à 9 atomes de carbone, l'effluent (11) de l'unité d'alkylation (ALK) étant envoyé dans une seconde colonne à distiller (CD2) de laquelle on extrait 3 coupes:
 - une coupe essence (11a) de point d'ébullition inférieur à 100°C, qui est envoyée vers le pool essence,
 - une coupe intermédiaire (11b) d'intervalle de distillation compris entre 100°C et 150°C, essentiellement constituée des BTX n'ayant pas réagi qui est en majorité recyclée à l'entrée de l'unité d'alkylation, à l'exception d'une fraction (11d) constituant la purge de l'unité (ALK), et qui est elle même envoyée au pool essence après stabilisation,
 - une coupe lourde (11c) de point d'ébullition supérieur à 150°C qui est envoyée à l'unité d'hydrogénation totale (HT) de laquelle est extrait le gazole recherché (13), l'étape 4 d'oligomérisation travaillant sur un catalyseur acide de préférence de type zéolitique ou silice alumine, dans une gamme de température de 100°C à 350 °C, et dans une gamme pression de 20 à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,2 à 1,0 h-1, et l'étape 5 d'alkylation travaillant sur un catalyseur acide de préférence de type zéolitique ou silicoaluminate, dans une gamme de température de 100 à 350 °C, et dans une gamme pression de 20 à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,1 h-1 à 2,0 h-1.

2. Procédé de production de gazole selon la revendication 1, dans lequel l'étape 2 de traitement sur catalyseur acide fait appel à un catalyseur acide de type résine échangeuse d'ion, ou phosphorique supporté, ou tout catalyseur acide préalablement utilisé dans les étapes aval d'oligomérisation (OLG) ou d'alkylation (ALK), dans une gamme de température de 20°C à 350 °C, de manière préférée de 40 à 250 °C, dans une gamme pression de 1 à 100 bars, de manière préférée de 10 à 30 bars, dans une gamme de VVH de 0,1 à 5 h-1, de manière préférée de 0,3 à 2,0 h-1.

3. Procédé de production de distillats selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'hydrotraitement (HDT) utilise un catalyseur contenant au moins un métal choisi parmi le Ni, le Co, et le Mo, et opère, dans une gamme de température de 50 à 400 °C, de manière préférée de 100 à 350 °C, et dans une gamme pression de 1 à 100 bars, de manière préférée de 20 à 70 bars, et dans une gamme de VVH de 0,1h-1 à 10 h-1 et de manière préférée de 0,5h-1 à 5,0h-1.

4. Procédé de production de distillats selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'hydrotraitement (HDT) utilise un catalyseur contenant au moins un métal choisi parmi le Pd et le Pt, et opère, dans une gamme de température de 50 à 300 °C, et de manière préférée de 100°C à 250 °C, dans une gamme pression de 1 à 100 bars, et de manière préférée de 20 à 70 bars, dans une gamme de VVH de 0,1 h-1 à 10 h-1, et de manière préférée de 0,5 h-1 à 5,0 h-1.

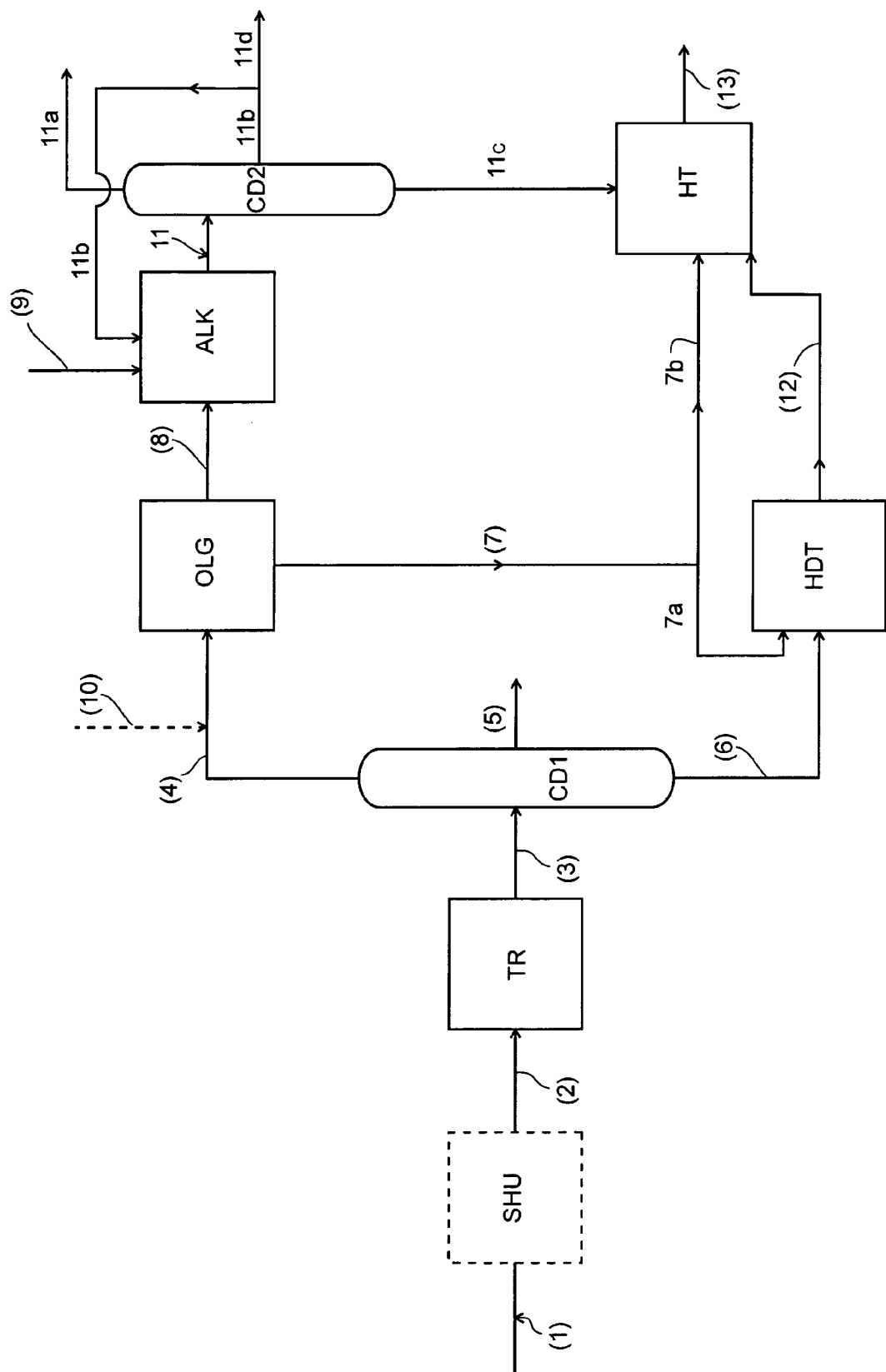


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 29 0375

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 2010/108568 A1 (DE KLERK ARNO [ZA]) 6 mai 2010 (2010-05-06) * revendication 1; figure 1 * * page 3, alinéa 58 - page 4, alinéa 77 * -----	1-4	INV. C10G50/00 C10G45/02 C10G45/32 C10G45/00
A	US 4 950 823 A (HARANDI MOHSEN N [US] ET AL) 21 août 1990 (1990-08-21) * revendication 1 * * colonne 1, ligne 7-14 * * colonne 4, ligne 60-65 * -----	1-4	C10G69/12 C10G69/04 C10G69/08 C10G67/06 C10G25/02
A	US 2005/023188 A1 (CONNOR DANIEL STEDMAN [US]) 3 février 2005 (2005-02-03) * page 1, alinéas 9,10 * * page 2, alinéas 16,17,19 * -----	1-4	
A	US 2006/194995 A1 (UMANSKY BENJAMIN S [US] ET AL) 31 août 2006 (2006-08-31) * revendication 1; figures 1,2 * * page 4, alinéa 33 - page 5, alinéa 35 * * page 6, alinéa 40 * * page 6, alinéa 43 - page 7, alinéa 43 * * page 11, alinéa 74 * -----	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 24 novembre 2011	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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 11 29 0375

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.

24-11-2011

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010108568 A1	06-05-2010	AU 2008237023 A1 CN 101711274 A JP 2010523807 A US 2010108568 A1 WO 2008124852 A2	16-10-2008 19-05-2010 15-07-2010 06-05-2010 16-10-2008
US 4950823 A	21-08-1990	AUCUN	
US 2005023188 A1	03-02-2005	AUCUN	
US 2006194995 A1	31-08-2006	AUCUN	

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 2840620 [0028]
- FR 2797639 [0033]