

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-166935

(P2013-166935A)

(43) 公開日 平成25年8月29日(2013.8.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C10G 69/04 (2006.01)</b>	C10G 69/04	4G169
<b>C10G 50/00 (2006.01)</b>	C10G 50/00	4H129
<b>C10G 45/32 (2006.01)</b>	C10G 45/32	
<b>C10G 25/03 (2006.01)</b>	C10G 25/03	
<b>C10G 11/02 (2006.01)</b>	C10G 11/02	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L 外国語出願 (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-25051 (P2013-25051)  
 (22) 出願日 平成25年2月13日 (2013.2.13)  
 (31) 優先権主張番号 1200424  
 (32) 優先日 平成24年2月15日 (2012.2.15)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 591007826  
 イエフベ エネルジ ヌヴェル  
 IFP ENERGIES NOUVELLES  
 フランス国 92852 リュエイユ マルメゾン セデックス アヴニユ ド ボワープレオ 1エ4  
 (74) 代理人 100079038  
 弁理士 渡邊 彰  
 (74) 代理人 100060874  
 弁理士 岸本 瑛之助  
 (74) 代理人 100106091  
 弁理士 松村 直部

最終頁に続く

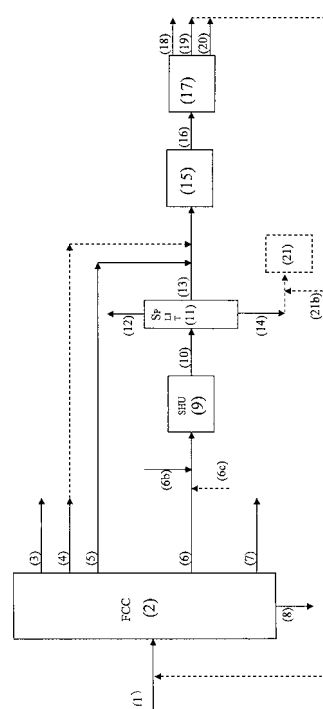
(54) 【発明の名称】 接触分解装置および接触分解から得られるガソリンの選択的水素化工程を用いて重質供給原料を転換するための方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、プロピレン、ガソリンおよび中間留分の製造について柔軟な、重質供給原料を転換する方法を記載する。

【解決手段】本方法は、接触分解装置およびC4 - C9 オレフィンのオリゴマー化のための装置を用いる。本発明の方法は、接触分解装置から得られた未精製ガソリン留分の選択的水素化と、軽質ガソリン留分と重質ガソリン留分との間の分離とを含み、軽質ガソリンは、オリゴマー化装置に向けられる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プロピレン、ガソリン、および中間留分の製造について高い柔軟性を有する、重質炭化水素供給原料を転換する方法であり、該方法がマキシプロピレン様式で操作する場合、以下の工程：

a) 重質留分の接触分解 (FCC) のための工程であって、FCC がガソリンの製造に向けられている場合には C5 - 220 ガソリン留分を、FCC が中間留分の製造に向けられている場合には C5 - 150 を生じさせる、工程；

b) 接触分解装置 (FCC) から得られたガソリン留分の選択的水素化 (SHU) のための工程であって、圧力が 0.5 ~ 5 MPa、温度が 80 ~ 220 である条件下に操作され、毎時液空間速度 (LHSV) が 1 ~ 10 h<sup>-1</sup> であり、毎時液空間速度は、毎時の触媒の体積 (リットル) 当たりの供給原料の体積 (リットル) (L/L・h) で表される、工程；

c) 蒸留 (SPLIT) により工程 b) から得られたガソリンを分離するための工程であって、2つの留分：軽質 C5 - Pf ガソリン留分および重質 Pf - 220 ガソリン留分に分離し、温度 Pf は、軽質ガソリンと重質ガソリンとの境界であり、50 ~ 150、好ましくは 50 ~ 100、より好ましくは 50 ~ 80 である、工程；

d) 工程 c) から得られた軽質 C5 - Pf ガソリンの精製 (PUR) のための工程であって、窒素を、1 重量 ppm 未満、好ましくは 0.2 重量 ppm 未満に低減させることを目的とする、工程；

e) 精製工程 (PUR) から得られた軽質 C5 - Pf ガソリンのオリゴマー化 (OLG) のための工程であって、前記オリゴマー化工程 (OLG) のための操作条件は、

- ・ 温度は、60 ~ 350、好ましくは 100 ~ 300、一層より好ましくは 120 ~ 250 である；

- ・ 圧力は、1 ~ 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> パスカル)、好ましくは 2 ~ 8 MPa、より好ましくは 3 ~ 6 MPa である；

- ・ 触媒は、シリカ - アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩、あるいはゼオライトをベースとし、好ましくは、触媒は、シリカ - アルミナ、または無定形アルミノケイ酸塩または有機酸樹脂、より好ましくは、スルホン酸性樹脂タイプのもをベースとする；

の通りである、工程；

f) 工程 e) から得られたオリゴマーを分離して、少なくとも 2つの留分：

- ・ C5 - 150 ガソリン留分；

- ・ 150 + 蒸留物留分；

を放出するための工程；

を行う方法であって、

マキシプロピレン様式で操作する該方法は、C5 - 150 ガソリン留分およびオリゴマー分離工程から得られた 150 + 蒸留物留分が FCC に再循環させられることによって特徴付けられる方法。

## 【請求項 2】

中間留分、ガソリン、およびプロピレンの製造について高い柔軟性を有する、重質炭化水素供給原料を転換するための方法であり、該方法がマキシガソリン様式で操作する場合、以下の工程：

a) 重質留分の接触分解 (FCC) のための工程であって、FCC がガソリンの製造に向けられている場合には C5 - 220 ガソリン留分を、FCC が中間留分の製造に向けられている場合には C5 - 150 を生じさせる、工程；

b) 接触分解装置 (FCC) から得られたガソリン留分の選択的水素化 (SHU) のための工程であって、圧力が 0.5 ~ 5 MPa であり、温度が 80 ~ 220 である条件下に操作され、毎時液空間速度 (LHSV) は、1 ~ 10 h<sup>-1</sup> であり、毎時液空間速度は、毎時の触媒の体積 (リットル) 当たりの供給原料の体積 (リットル) (L/L・h) で表される、工程；

10

20

30

40

50

c) 蒸留 (SPLIT) により工程 b) から得られたガソリンを分離するための工程であって、2つの留分：軽質 C5 - Pf ガソリン留分および重質 Pf - 150 または Pf - 220 ガソリン留分に分離し、温度 Pf は、軽質ガソリンと重質ガソリンとの間の境界であり、50 ~ 150、好ましくは 50 ~ 100、より好ましくは 50 ~ 80 である、工程；

d) 工程 c) から得られた軽質 C5 - Pf ガソリンの精製 (PUR) のための工程であって、窒素を、1重量 ppm 未満、好ましくは 0.2 重量 ppm 未満まで低減させることを目的とする、工程；

e) 精製工程 (PUR) から得られた軽質 C5 - Pf ガソリンのオリゴマー化 (OLG) のための工程であって、

- ・ 温度は 60 ~ 350、好ましくは 100 ~ 300、一層より好ましくは 120 ~ 250 である；

- ・ 圧力は 1 ~ 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> パスカル)、好ましくは 2 ~ 8 MPa、より好ましくは 3 ~ 6 MPa である；

- ・ 触媒は、シリカ - アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩、あるいは有機酸樹脂、あるいは結晶質ゼオライトをベースとし、好ましくは、触媒は、シリカ - アルミナ、あるいは無定形アルミノケイ酸または有機酸樹脂、より好ましくはスルホン酸性樹脂タイプのものをベースとする；

の条件下に操作される、工程；

f) 工程 e) から得られたオリゴマーを分離して、少なくとも2つの留分；

- ・ C5 - 150 ガソリン留分；

- ・ 150 + 蒸留物留分；

を放出するための工程；

を行う方法であって、

マキシガソリン様式で操作される該方法は、オリゴマー化工程 (OLG) 後のオリゴマー分離工程から得られた 150 - 360 蒸留物留分が FCC に再循環させられることによって特徴付けられる方法。

### 【請求項 3】

中間留分、ガソリン、およびプロピレンの製造について高い柔軟性を有する、重質炭化水素供給原料を転換するための方法であり、該方法がマキシ蒸留物様式で操作される場合、以下の工程；

a) 重質留分の接触分解 (FCC) のための工程であって、FCC がガソリンの製造に向けられている場合には C5 - 220 ガソリン留分を、FCC が中間留分の製造に向けられている場合には C5 - 150 を生じさせる、工程；

b) 接触分解装置 (FCC) から得られたガソリン留分の選択的水素化 (SHU) のための工程であって、圧力が 0.5 ~ 5 MPa であり、温度が 80 ~ 220 である条件下で操作され、毎時液空間速度 (LHSV) は、1 ~ 10 h<sup>-1</sup> であり、毎時液空間速度は、毎時の触媒の体積 (リットル) 当たりの供給原料の体積 (リットル) (L/L・h) で表される、工程；

c) 蒸留 (SPLIT) により工程 b) から得られたガソリンを分離するための工程であって、2つの留分：軽質 C5 - Pf ガソリン留分および重質 Pf - 150 または Pf - 220 ガソリン留分に分離し、温度 Pf は、軽質ガソリンと重質ガソリンとの間の境界であり、50 ~ 150、好ましくは 50 ~ 100、より好ましくは 50 ~ 80 である、工程；

d) 工程 c) から得られた軽質 C5 - Pf ガソリンの精製 (PUR) のための工程であって、窒素を、1重量 ppm 未満、好ましくは 0.2 重量 ppm 未満まで低減させることを目的とする、工程；

e) 精製工程 (PUR) から得られた軽質 C5 - Pf ガソリンのオリゴマー化 (OLG) のための工程であって、前記オリゴマー化工程 (OLG) のための操作条件は、

- ・ 温度は、100 ~ 400、好ましくは 150 ~ 350 である；

10

20

30

40

50

・ 圧力は、1 ~ 10 MPa、好ましくは2 ~ 8 MPa、より好ましくは3 ~ 6 MPaである；

・ 触媒は、シリカ - アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩または結晶質ゼオライトをベースとし、該結晶質ゼオライトは、好ましくは、以下のゼオライト：フェリエライト、チャバサイト、YおよびUS - Yゼオライト、ZSM - 5、ZSM - 12、NU - 86、モルデナイト、ZSM - 22、NU - 10、ZBM - 30、ZSM - 11、ZSM - 57、ZSM - 35、IZM - 2、ITQ - 6、およびIM - 5、SAPOから選択され、これらは、単独でまたは混合物として用いられる、

の通りである、工程：

f) 工程e) から得られたオリゴマーを分離し、少なくとも2つの留分：

- ・ C5 - 150 ガソリン留分；
- ・ 150 + 蒸留物留分；

を放出するための工程；

を行う方法であって、

マキシ蒸留物様式で操作される該方法は、軽質IP - 150 留分がFCCに再循環させられることによって特徴付けられる方法。

【請求項4】

オリゴマー化装置のための触媒は、フェリエライト、ZSM - 5、モルデナイト、およびZSM - 22ゼオライトによって構成される群から選択され、これらは単独でまたは混合物として用いられ、非常に好ましくは、用いられるゼオライトはZSM - 5である、請求項3に記載の中間留分、ガソリン、およびプロピレンの製造について高い柔軟性を有する、重質炭化水素供給原料を転換するための方法。

【請求項5】

オリゴマー化装置(OLG)の上流に位置する精製装置(PUR)は、水を用いる事前洗浄を用い、その後、吸着剤、例えば、アルミナ、シリカ - アルミナ、またはモレキュラーシーブ上への吸着が行われ、これらは、好ましくはNaXまたはNaYタイプのゼオライトをベースとする、請求項1、2または3に記載の中間留分、ガソリン、およびプロピレンの製造について高い柔軟性を有する、重質炭化水素供給原料を転換するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中間留分、ガソリン、およびプロピレンの製造について高い柔軟性を示す、重質炭化水素供給原料を転換するための方法に関する。

【0002】

本発明の方法は、接触分解装置(FCC)を用いる。

【0003】

一般的に、そのような接触分解装置の最適化は、軽質生成物：液化ガス(またはLPG)、軽質オレフィン、およびガソリンの製造を目的として行われ、軽質オレフィンのポリマー化から得られるポリマーの市場または自動車産業におけるガソリン消費要求のニーズのいずれかが満たされる。

【0004】

現在、自動車産業におけるディーゼルの使用における大幅な増加を考慮すると、中間留分タイプの生成物の需要が大幅に増加している。

【0005】

その結果、製造を中間留分に向けることを目的として、別の様式の接触分解装置の開発が開発された。

【0006】

3種の生成物のどれかに関する収率の柔軟性および向上の達成は、FCCからまたは他の追加の源、例えば、コーキング装置、ピスプレーキング装置、メタノールをオレフィンに転換するための装置またはアルコールをオレフィンに転換するための任意の他の方法の

10

20

30

40

50

ための装置、水蒸気分解または実際にフィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch) 合成装置から、または、パラフィン脱水素装置から得られた C 4 - C 9 オレフィン、単独でまたは混合物として用いて処理するオリゴマー化装置を加えることによりなされる。

【0007】

コーキング、ビスブレーキング、および水蒸気分解装置についての説明は、Technipによって発行されたP. Wuthierによる、参考資料「Raffinage et genie chimique [精製および化学エンジニアリング]」に見出され得る。

【0008】

反応に対して有毒である窒素含有化合物の量を低減させるために、オリゴマー化装置は精製工程を必要とする。オリゴマー化供給原料中に存在するジエンおよび硫黄含有化合物は、反応に対して阻害物質であるかあるいは有毒であり、その精製工程において一般的に低減させられず、触媒のサイクル期間に対してマイナスの影響を与える。

10

【0009】

本発明は、FCCを出る(すなわち、オリゴマー化装置の上流の)ガソリンの選択的水素化のための工程を加えることから実質的になり、本発明を用いると、これらの阻害物質の量を制限することができ、それ故に、オリゴマー化触媒のサイクル期間を増大させることができ、所望の生成物の分布を変更することがない。

【背景技術】

【0010】

(従来技術についての検討)

20

特許文献1は、プロピレンおよび最小限の収率のガソリンの同時製造を目的として、重質供給原料と称される炭化水素供給原料を転換するための方法に関する。この発明の方法は、少なくとも2つの反応工程を含み、第1の工程は、接触分解工程であり、第2の工程は、接触分解工程からの、C3およびC4オレフィン、あるいは、C4オレフィン、あるいは、C4およびC5オレフィンのオリゴマー化のための工程である。

【0011】

この引用特許の方法は、2つのタイプの製造を行うために用いられ得、これらは2つの相異なる操作様式:

- ・ マキシプロピレン (maxi propylene) 様式: これは、プロピレンを最大限に製造する一方で、ガソリン収率を最小限に維持するか、あるいは、接触分解装置のみからの潜在的な収率と比較してほんのわずかに増加させるものに相当する; または

30

- ・ 「マキシガソリン (maxi gasoline)」様式: これは、プロピレンの製造を伴わない、ガソリンの最大限の製造に相当する;

に相当する。

【0012】

この特許では、C3、C4、およびC5オレフィンのみが言及されている。

【0013】

特許文献2には、中間留分に対する選択性を向上させるために用いられ得る、重質供給原料を転換するための方法が記載されている。この方法は、接触分解装置を用い、この接触分解装置の次に、2~9個の炭素原子を含有するオレフィンのオリゴマー化のための1以上の装置を用い、好ましくは、追加の中間蒸留物留分が生じさせられる。生じたオリゴマー化物の軽質部分は、中間蒸留物留分に組み入れられ得ず、軽質オレフィンに分解するためにFCCに再循環させられ、軽質オレフィンは、供給原料への補充としてオリゴマー化装置に戻り、好ましくは、重質オリゴマー化物が形成され、この重質オリゴマー化物は、中間蒸留物留分に組み入れられ得る。

40

【0014】

この出願では、オリゴマー化C2~C9留分は、オリゴマー化の前に任意の他の方法を行わないFCC生成物の部分によって構成される。

【0015】

特許文献3には、低硫黄含有量のガソリンの製造方法であって、ジオレフィンの選択的

50

水素化のための工程と、場合による、ガソリン中に存在する軽質硫黄含有生成物の分子量を増加させることを目的とした、少なくとも1回以上の工程とを含む、方法が記載されている。この引用特許には、ガソリンを2つのフラクション：軽質ガソリンおよび重質ガソリンに分離することが記載されており、この引用特許は、低硫黄ガソリンを製造するために用いられ得る。

【0016】

特許文献4には、ガソリン中に含まれる多価不飽和化合物の一価不飽和化合物への選択的水素化を行うため、並びに、不飽和化合物との反応により軽質硫黄含有化合物をより重質にするために用いられ得る触媒系が記載されている。

【0017】

この引用特許では、意図された目的は、オクタン価の実質的な喪失を伴わず、低い硫黄含有量を有するガソリンを得ることであり、このガソリンは、燃料プールに入る。

【0018】

本発明との関連で、軽質ガソリンおよび重質ガソリンを分離する前の接触分解装置から得られたガソリン留分について選択的水素化装置を用いることは、ジオレフィンさらには硫黄の量が低減させられた軽質C5 - C9ガソリン留分が得られ得ることを意味し、これは、オリゴマー化装置に先行する最終精製装置に直接送られ得る（窒素含有化合物の低減）。それをこの方法で用いることによって、オリゴマー化触媒のサイクル期間は、所望の生成物の分布を変更することなく、大幅に向上させられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】 仏国特許出願公開第2935377号明細書

【特許文献2】 仏国特許出願第10/04585号明細書 (FR 10/04585)

【特許文献3】 仏国特許発明第2797639号明細書

【特許文献4】 仏国特許発明第2895416号明細書

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】 図1は、本発明の方法のレイアウトを表す。点線は、任意の供給または再循環を表す。装置に付された表記は、本明細書の以降において導入される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0021】

(発明の簡単な説明)

本発明は、中間留分、ガソリン、およびプロピレンの製造について高い柔軟性で、重質炭化水素供給原料を転換するための方法であって、接触分解装置(FCC)を用い、続いて、FCC装置から得られたガソリンの選択的水素化(SHU)のための装置を用いる、方法からなる。

【0022】

接触分解装置から得られたガソリンは、マキシガソリン様式かマキシ蒸留物様式かのいずれが望まれるかに応じて異なる終点を有する。

【0023】

・ マキシガソリン様式について、ex FCCガソリンは、優先的にC5 - 220と定義される；

・ マキシ蒸留物様式について、ex FCC様式は、優先的にC5 - 150と定義される。

【0024】

この区別は重要である。なぜなら、方法の柔軟性を考慮すると、それぞれの場合において考慮されるべきFCC出口ガスの定義に留意することが不可欠であるからである。

【0025】

10

20

30

40

50

本発明の方法はまた、「マキシプロピレン」様式に従って機能してもよく、この「マキシプロピレン」様式は、150～220 の範囲のガソリンの任意の終点に適合可能である。この「マキシプロピレン」様式は、本質的には、接触分解装置の操作条件（「非常に過酷な」条件として知られる）によって、かつ、所定の割合のZSM-5ゼオライトを組み入れる触媒を用いることによって得られる。

【0026】

事前処理されたガソリン（SHU出口）は、次いで、スプリッタ（SPLIT）と称される蒸留工程によって2つの留分に分離される：

- ・ 軽質ガソリンと称される留分：これは、C5 - C6を豊富に含み、オレフィン性の性質であり、非常に低い硫黄およびジオレフィンの含有量を有し、終点は、50～150、優先的には50～100、より好ましくは50～80 である；
- ・ 重質ガソリン留分と称される留分：これは、その初期沸点として軽質ガソリン留分の終点を有し、220 の終点（マキシガソリンまたはマキシプロピレン様式）、あるいは、150 の終点（マキシ蒸留物様式）を有し、かつ、それは、商業燃料規格を満たすために水素化脱硫装置に送られ得る。

10

【0027】

水素化処理ガソリン留分の軽質フラクション（C5 - Pf）、すなわち、主としてC5 - C6フラクション、さらには場合によってはC5 - C7、さらにはC5 - C9（場合によっては、これに、所定割合のC4留分を加えることが可能である）は、次いで、オリゴマー化装置（OLG）上流の精製セクション（PUR）に送られ、窒素含有化合物が低減させられる。

20

【0028】

採用される触媒および考慮される操作条件に応じて、製造をガソリンまたは中間留分の方に向けるように、オリゴマー化装置（OLG）が用いられ得る。

【0029】

- ・ マキシプロピレン操作様式では、軽質ガソリン留分（IP - 150）、重質留分150 - 220、および220 超の初留点を有する「ケロ（kero）」留分（220 + と省略される）によって構成される、オリゴマー化工程から得られる流出物の全体がFCCに再循環させられる；
- ・ マキシガソリン操作様式では、オリゴマー化物の220 + 「ケロ」部分のみがFCCに再循環させられる；軽質および重質ガソリンはガソリンプールに送られる；
- ・ マキシ蒸留物操作様式では、軽質ガソリン留分（IP - 150）のみがFCCに再循環させられることとなる。150 超の初留点を有する中間留分の部分（150 + と示される）は、商業規格に準拠したガスオイルに変換される前に最終の水素化処理を必要とする。

30

【0030】

本発明の方法は、接触分解装置（FCC）から得られたガソリン留分の選択的水素化（SHU）のための工程を必要とし、それは、ジオレフィンをオレフィンに転換することと、硫黄含有化合物をより重質にすることとから実質的になる。

【0031】

従って、分離工程（スプリッタと称される）の後の軽質ガソリン留分は、低減させられた量の硫黄含有化合物およびジエン（すなわち、オリゴマー化触媒の主な阻害物質）を有する。

40

【0032】

ex FCCガソリンの選択的水素化（SHU）のための工程を追加することは、従って、所望の生成物の分布を変更することなく、オリゴマー化工程（OLG）を操作するためのサイクル期間が非常に大幅に増大させられ得ることを意味する。

【0033】

ガソリンの選択的水素化装置（SHU）は、接触分解装置から得られたガソリンに含まれるジオレフィンの水素化のために、並びに、軽質硫黄含有化合物を、より高い沸点を有

50

する硫黄含有化合物に転換するために用いられ得る。水素化が選択的であるため、オレフィンは、より少ない程度で水素化される。

【0034】

これにより水素化処理されたガソリンは、次いで、スプリッタ ( S P L I T ) において2つの留分：軽質ガソリンおよび重質ガソリン留分に分離される。軽質ガソリンは、非常に低い量の硫黄含有化合物を有し、オレフィンを豊富に含み、重質ガソリン留分は、次いで、水素化脱硫装置に送られる。

【0035】

軽質ガソリンは、C5 - P f と示される。

【0036】

重質ガソリンは、P f - 150 (マキシ蒸留物様式) または P f - 220 (マキシガソリン様式) と示される。

【0037】

P f は、軽質ガソリン留分と重質ガソリン留分とを分けるカットポイントを示す。

【0038】

P f は、50 ~ 150 、好ましくは50 ~ 100 、より好ましくは50 ~ 80 である。

【0039】

本発明は、気 - 固上昇流技術であるか、あるいは気 - 固下降流技術であるかを問わず、全ての接触分解 ( F C C ) 反応器技術に適合する。

【0040】

本発明の方法において用いられる接触分解装置 ( F C C ) は、2つの様式に区別され得る：単一の反応器を有するか、あるいは、複数の反応器を有し、各反応器は、場合によっては、上昇流あるいは下降流の様式で機能する。

【0041】

接触分解装置 ( F C C ) と関連する複数のオリゴマー化装置 ( O L G ) の場合、オリゴマー化装置 ( O L G ) は、直列または並列に配列されてもよい。

【0042】

より正確には、本発明は、中間留分、ガソリン、およびプロピレンの製造について高い柔軟性を有する、重質炭化水素供給原料を転換するための方法であって、以下の工程：

a) 重質留分の接触分解 ( F C C ) のための工程であって、F C C がガソリンの製造に向けられている場合にはC5 - 220 ガソリン留分を、F C C が中間留分の製造に向けられている場合にはC5 - 150 を生じさせる、工程；

b) 接触分解装置 ( F C C ) から得られたガソリン留分の選択的水素化 ( S H U ) のための工程であって、0.5 ~ 5 M P a の圧力、80 ~ 220 の温度の条件下で操作され、毎時液空間速度 ( liquid hourly space velocity : L H S V ) は、1 ~ 10 h<sup>-1</sup> であり、毎時液空間速度は、毎時の触媒の体積 ( リットル ) 当たりの供給原料の体積 ( リットル ) ( L / L . h ) で表される、工程；

c) 工程 b) から得られたガソリンを蒸留 ( S P L I T ) によって分離するための工程であって、F C C を出るガソリンの終点に応じて2つの留分：軽質C5 - P f ガソリン留分および重質P f - 150 または P f - 220 ガソリン留分に分離し、温度P f は、軽質ガソリンと重質ガソリンとの間の境界であり、50 ~ 150 、好ましくは50 ~ 100 、より好ましくは50 ~ 80 である、工程；

d) 工程 c) から得られた軽質C5 - P f ガソリンの精製 ( P U R ) のための工程であって、窒素を1重量ppm未満、好ましくは0.2重量ppm未満に低減させることを目的とする、工程；

e) 精製工程 ( P U R ) から得られた軽質C5 - P f ガソリンのオリゴマー化 ( O L G ) のための工程；

f) 工程 e) から得られたオリゴマーを分離して、少なくとも2つの留分：

・ C5 - 150 ガソリン留分；

10

20

30

40

50



・ 150 + 蒸留物留分

を放出するための工程

を行う、方法として記載されてもよい。

【0043】

場合により、LPGラフィネートも生じさせられてもよい。

【0044】

本明細書の以降は、本発明の方法の3つの様式に関する情報を提供する。

【0045】

(マキシプロピレン操作様式)

マキシプロピレン様式は、本質的には、非常に厳格な様式(600 超の反応器出口温度)として知られるFCCの操作条件を採用すること、および、所定の割合のZSM-5ゼオライトを組み入れている触媒を用いることによって得られる。

10

【0046】

マキシプロピレン操作様式では、オリゴマー化工程(OLG)のための操作条件は以下の通りである：

・ 温度は、60 ~ 350、好ましくは100 ~ 300、より一層好ましくは120 ~ 250 である；

・ 圧力は、1 ~ 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> パスカル)、好ましくは2 ~ 8 MPa、より好ましくは3 ~ 6 MPaである；

・ 触媒は、シリカ-アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩、あるいは有機酸樹脂、あるいはゼオライトをベースとする；好ましくは、触媒は、シリカ-アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩または有機酸樹脂をベースとし、一層より好ましくはスルホン酸性樹脂タイプのものである。

20

【0047】

この操作様式では、オリゴマー分離工程から得られたC5-150 ガソリン留分および150 + 蒸留物留分は、FCCに再循環させられる。オレフィンによって主に構成されるので、これらの再循環物は、FCC分解条件下に非常に高いプロピレンポテンシャルを有する。

【0048】

(マキシガソリン操作様式)

マキシガソリン操作様式では、オリゴマー化工程(OLG)のための操作条件は、以下の通りである：

・ 温度は、60 ~ 350、好ましくは100 ~ 300、より一層好ましくは120 ~ 250 である；

・ 圧力は1 ~ 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> パスカル)、好ましくは2 ~ 8 MPa、より好ましくは3 ~ 6 MPaである；

・ 触媒は、シリカ-アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩、あるいは有機酸樹脂、あるいは結晶質ゼオライトをベースとする；好ましくは、触媒は、シリカ-アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩または有機酸樹脂をベースとし、一層より好ましくは、スルホン酸性樹脂タイプのものである。

40

【0049】

この操作様式では、オリゴマー分離工程から得られた150 - 360 蒸留物留分のみが、有利には、FCCに再循環させられてよく、これにより、全体的なガソリン製造並びに中間留分を超えるガソリンに対する選択性が向上する。

【0050】

(マキシ蒸留物操作様式)

マキシ蒸留物操作様式では、オリゴマー化工程(OLG)のための操作条件は以下の通りである：

・ 温度は、100 ~ 400、好ましくは150 ~ 350 である；

・ 圧力は、1 ~ 10 MPa、好ましくは2 ~ 8 MPa、より好ましくは3 ~ 6 MPaで

50

ある；

・ 触媒は、シリカ - アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩または結晶質ゼオライトをベースとする：結晶質ゼオライトは、好ましくは、以下のゼオライトから選択される：フェリエライト、チャバサイト、YおよびUS - Yゼオライト、ZSM - 5、ZSM - 12、NU - 86、モルデナイト、ZSM - 22、NU - 10、ZBM - 30、ZSM - 11、ZSM - 57、ZSM - 35、IZM - 2、ITQ - 6、およびIM - 5、SAPO：これらは単独であるいは混合物として用いられる。

【0051】

非常に好ましくは、前記ゼオライトは、フェリエライト、ZSM - 5、モルデナイト、およびZSM - 22ゼオライトから構成される群から選択され、これらは、単独であるいは混合物として用いられる。

10

【0052】

一層より好ましくは、用いられるゼオライトはZSM - 5である。

【0053】

この操作様式では、軽質IP - 150 ガソリン留分のみが、有利にはFCCに再循環させられ得る。150 ~ 360 の蒸留範囲を有する中間留分の部分は、最終水素化処理を必要とし、これにより、商業規格に準拠したガスオイルに変換される。

【0054】

上記の変形例の全てに適合する、本発明の別の変形例において、選択的水素化の工程b)および軽質ガソリンおよび重質ガソリンへの分離の工程c)は、単一の反応蒸留装置において行われる。

20

【0055】

分離工程(SPLIT)から得られた軽質ガソリンの窒素の量が1ppm未満、好ましくは0.2ppm未満である場合、オリゴマー化工程(OLG)の上流に位置する精製工程(PUR)は、省かれてもよい。

【発明を実施するための形態】

【0056】

(発明の詳細な説明)

本発明は、重質供給原料と称される、すなわち、約340 超の沸点を有する炭化水素によって構成される炭化水素供給原料を転換するための方法に関する。

30

【0057】

出発重質炭化水素留分は、常圧残油または真空蒸留物であってよい。

【0058】

本発明の方法は、接触分解工程(FCC)、接触分解工程から生じたガソリンの選択的水素化(SHU)のための工程、生じたガソリンを、低い硫黄含有化合物およびジオレフィンの含有量を有する軽質ガソリン留分と、重質ガソリン留分とに分離するための工程(SPLIT)、および軽質ガソリンのオリゴマー化(OLG)のための少なくとも1回の工程を含む。

【0059】

場合によっては、軽質ガソリン留分のオリゴマー化は、FCCから、または他の追加の源、例えばコーキング装置から、ビスプレーキングから、メタノールをオレフィンに転換することから、またはアルコールをオレフィンに転換するための任意の他の方法から、水蒸気分解から、さらにはフィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)合成装置から、またはパラフィンの脱水素から単独でまたは混合物として得られたC3およびC4留分の全であるいは一部との混合物として行われてもよい。

40

【0060】

選択的水素化(SHU)は、ジオレフィンの一部をオレフィンに水素化するために用いられ得、これにより、オレフィンのパラフィンへの水素化が実質的に制限される。

【0061】

加えて、それは、軽質硫黄含有化合物を、より重質の硫黄含有化合物に転換するために

50

用いられてもよい。

【0062】

軽質C5ガソリン留分と、150（マキシ蒸留物様式）または220（マキシガソリン様式）の終点を有する重質ガソリンとの間の分離は、1回の蒸留において行われる（図1においてSPLITと示される）。

【0063】

本発明において、軽質ガソリン留分と重質ガソリン留分とを分けるカットポイントPfは、50～150、好ましくは50～100、より好ましくは50～80である。

【0064】

蒸留範囲C5 - Pfを有し、オリゴマー化（OLG）に送られる、軽質ガソリン留分は 10

- ・ 10個未満の炭素原子、好ましくは7個未満の炭素原子；
  - ・ 100ppm（重量）未満の硫黄、好ましくは50ppm未満、より好ましくは10ppm未満（重量）の硫黄；
  - ・ 2000ppm（重量）未満のジオレフィン、好ましくは1000ppm未満、より好ましくは500ppm（重量）未満のジオレフィン
- を含有する。

【0065】

オレフィンに富むこの軽質留分は、次いで、オリゴマー化装置（OLG）に送られて、その中に含まれるオレフィンがより重質のオレフィンに変換されてよく、このより重質のオレフィン 20

【0066】

スプリッタにおける軽質ガソリンと重質ガソリンとの間の分離（SPLIT）が用いられ得るのは、

- ・ 主としてC5 - Pfオレフィンである、接触分解から得られたガソリン中に含まれるオレフィンを品質向上させる；この分離は、次のオリゴマー化を目的として反応性のオレフィンを軽質ガソリン中に濃縮するために用いられ得、それ故に、それは、オリゴマー化装置（OLG）に直接的に送られ得る；オリゴマー化装置（OLG）の容量は、それ故に、低減させられ得、このことは投資および操作コストの観点で有益である；実際、オリゴマー化におけるオレフィンの反応性は、炭素原子の数と共に大幅に低減する； 30
- ・ 硫黄含有化合物を重質ガソリン留分中に濃縮する；SHUが硫黄含有化合物をより重質にし、このものは、前記重質ガソリン中に見出されるからであり、典型的には、選択的水素化処理工程に送られる；

ためである。

【0067】

本明細書の以降において、本発明の装置の連結を構成する種々の装置に関する情報が提供される。

【0068】

（FCC装置） 40

一般に、接触分解装置用の供給原料は、真空蒸留物によって構成されるか、あるいは場合によっては常圧残油によって構成される。全体的な分解供給原料は、340超の沸点を有する炭化水素を100重量%以下で含有してもよい。

【0069】

金属、硫黄含有化合物、および窒素含有化合物を大量に装填した、FCC装置用の供給原料に相当する特定の場合において、FCC装置の上流において前処理が行われてもよい。この上流のFCC前処理（図1に示されない）は、一方でオリゴマー化装置（OLG）の上流のSHUの活性を向上させ得、他方でスプリッタ（SPLIT）における軽質ガソリンと重質ガソリンとの間のカットポイントを変位させ得る。

【0070】 50

約 150 へのカットポイントのこの変位は、オリゴマー化装置 (OLG) に行く供給原料を最大限にすることが可能であることを意味する。

【0071】

分解装置から得られたガソリンは一般的に、モノオレフィン (20 ~ 50 重量%) および硫黄 (硫黄の重量で 100 ppm ~ 2%) に富むが、1 ~ 5 重量% に変わり得る量でジオレフィンにも富む。

【0072】

接触分解 (FCC) からの流出物の分留は、複数の留分を得るために用いられ得る：

- ・ C3 留分：これは、3 個の炭素原子を含有する化合物、特にプロピレンに富む；
- ・ C4 留分：これは、4 個の炭素原子を含有する化合物、特にブテンに富む；
- ・ 5 個以上の炭素原子を含有するオレフィンを含有するガソリン留分：マキシガソリン様式が求められる場合には 220 の終点を有し、マキシ蒸留物様式が求められる場合には 150 の終点を有する。

10

【0073】

このガソリン留分は、C5 - 220 (マキシガソリン様式) または C5 - 150 (マキシ蒸留物様式) と略されることとなる。

【0074】

接触分解装置 (FCC) は、上昇流または下降流様式であってもよい反応器を含む。

【0075】

接触分解が単一の上昇流反応器において行われる場合、反応器出口温度 (reactor outlet temperature: ROT) は、450 ~ 650、好ましくは 470 ~ 620 であり、C/O 比は、2 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15 である。

20

【0076】

反応器が下降流様式である場合、反応器出口温度 (ROT) は、480 ~ 650 であり、C/O 比は 10 ~ 50 である。

【0077】

本発明によると、接触分解触媒は、アルミナ、シリカ、またはシリカ - アルミナのマトリクスによって構成され、超安定 Y 型ゼオライトがこのマトリクス中に分散しているかまたは分散していない。

【0078】

ZSM - 5 ゼオライトをベースとする添加剤を添加することも想定されてよく、接触分解装置 (FCC) の全保有量 (inventory) 中の ZSM - 5 結晶の量は、30 重量% 未満である。

30

【0079】

FCC 反応器のための触媒は、典型的には、粒子によって構成され、該粒子は、一般的に 40 ~ 140 マイクロメートル、通常 50 ~ 120 マイクロメートルである平均径を有する。

【0080】

触媒はまた、以下の構造型のうちの 1 つを有する形状選択性を有する少なくとも 1 種のゼオライトを含んでいてもよい：MEL (例えば ZSM - 11)、MFI (例えば ZSM - 5)、NES、EUO、FER、CHA (例えば SAPO - 34)、MFS、MWW。

40

【0081】

それはまた、以下のゼオライトのうちの 1 つを含んでいてもよい：NU - 85、NU - 86、NU - 88、および IM - 5。これらも形状選択性を有する。

【0082】

形状選択性を有するこれらのゼオライトの利点は、接触分解装置 (FCC) からの流出物において、より良好なプロピレン / イソブテン選択性、すなわち、より高いプロピレン / イソブテン比が得られることにある。

【0083】

ゼオライトの全量に対する形状選択性を有するゼオライトの割合は、用いられる供給原

50

料および所望の生成物の構造に応じて変動し得る。頻繁には0.1~60重量%、好ましくは0.1~40重量%、特に0.1~30重量%の形状選択性を有するゼオライトが用いられることになる。

【0084】

ゼオライト（単数または複数）は、シリカ、アルミナ、またはシリカ-アルミナをベースとするマトリクス中に分散させられてもよく、触媒の重量に対するゼオライト（全てのゼオライトを一緒にして）の割合は、頻繁には0.7~80重量%、好ましくは1~50重量%、一層より好ましくは5~40重量%である。

【0085】

複数種のゼオライトが用いられる場合、それらは、単一のマトリクス中に、あるいは、幾つかの異なるマトリクス中に組み入れられてもよい。全量中の形状選択性を有するゼオライトの量は、30重量%未満である。

10

【0086】

接触分解反応器（FCC）において用いられる触媒は、超安定Y型ゼオライトをアルミナ、シリカ、またはシリカ-アルミナのマトリクスに分散させ、これにZSM-5ゼオライトをベースとする添加剤を添加したものによって構成されてよく、全保有量におけるZSM-5結晶の量は30重量%未満である。

【0087】

（選択的水素化装置（SHU））

オレフィンに富むがジオレフィンおよび硫黄含有化合物を含有するガソリン留分は、次いで、選択的水素化装置（SHU）に送られる。この装置において、ジオレフィンは、水素の存在下でオレフィンに水素化されるが、オレフィンの大幅な水素化は伴わず、軽質硫黄含有化合物は、より高い沸点を有する硫黄含有化合物に転換される。

20

【0088】

特許FR 2 935 389 A1には、ガソリンの選択的水素化のための方法において用いられる触媒系について記載されている。

【0089】

選択的水素化工程で用いられる触媒は、特許FR 2 935 389 B1に記載されたものであってもよい。それは、第VIB族からの少なくとも1種の金属と、第VIII族からの少なくとも1種の非貴金属とを多孔性担体上に沈着させられて含み、ここで：

30

- ・ 第VIB族からの元素の酸化物の重量による量は、4~20重量%である；
- ・ 第VIII族からの元素の酸化物の重量による量は、15重量%未満である。

【0090】

選択的水素化（SHU）は、処理されるべきガソリンと水素とによって構成される混合物を、上記に定義された触媒の1つ上に通過させることからなる。

【0091】

水素は、一般的に、ジオレフィンの水素化に必要な化学量論量（ジオレフィンのモル当たり水素1モル）に対してわずかに過剰に、5モル/モルまでで導入される。

【0092】

ガソリンと水素とによって構成される混合物が触媒と接触する際の圧力は、0.5~5 MPaであり、温度は、80~220 °Cであり、毎時の液空間速度（hourly space velocity: H S V）は、1~10 h<sup>-1</sup>である（毎時の液空間速度は、毎時の触媒の体積（リットル）当たりの供給原料の体積（リットル）（L/L・h）で表される）。

40

【0093】

（分離装置（SPLIT））

この選択的水素化済みのガソリン留分は、次いで分離塔（SPLITと示される）に送られ、ガソリンは2つの留分：軽質ガソリンと称される留分と、重質ガソリン留分と称される留分とに分離される。

【0094】

軽質ガソリン留分（C5-Pf）は：

50

- ・ 10個未満の炭素原子、好ましくは7個未満の炭素原子；
  - ・ 100重量ppm未満、好ましくは50ppm未満、より好ましくは10ppm（重量）未満の硫黄；
  - ・ 2000ppm（重量）未満、好ましくは1000ppm未満、より好ましくは500ppm（重量）未満のジオレフィン；
- を含有する；軽質ガソリン留分は、オリゴマー化装置（OLG）に送られる。

## 【0095】

重質ガソリン留分は、硫黄含有化合物が濃縮されたPf-220留分である。この重質ガソリン留分は、次いで、水素化脱硫装置に送られ、その後、ガソリンプールに送られる。

10

## 【0096】

接触分解装置（FCC）から生じたC3およびC4留分はまた、精製所の要件に応じて、一部あるいは全体として、オリゴマー化装置（OLG）に送られてもよい。

## 【0097】

好ましくは、C3留分中に含まれるプロピレンは、製品として品質向上させられ、一方で、C4留分は、C5-C6軽質ガスとの混合物として、オリゴマー化装置（OLG）の前処理に送られる。

## 【0098】

選択的水素化工程後の軽質ガソリンと重質ガソリンとの間の分離は、好ましくは、「スプリッタ」としても知られる従来の蒸留塔を用いて行われる。

20

## 【0099】

この塔は、一般的に0.1~2MPa、好ましくは0.2~1MPaの圧力で操作される。この分離塔における理論段の数は、一般的に10~100、好ましくは20~60である。

## 【0100】

還流比（外部還流（kg/h）を塔に供給する流量（kg/h）で除算したもので表される）は、一般的に、1未満、好ましくは0.7未満である。

## 【0101】

分離装置（SPLIT）から得られ、次いでオリゴマー化（OLG）に送られる軽質ガソリン中の硫黄の量は、100ppm未満、好ましくは50ppm未満、より好ましくは10ppm未満である。

30

## 【0102】

（精製装置（PUR））

選択的水素化（SHU）と軽質ガソリン留分の分離（SPLIT）の連結は、阻害物質であるジオレフィンおよび硫黄含有化合物の量が低減させられたオリゴマー化供給原料を調製するために用いられ得る。それは、一般的には、オリゴマー化触媒にとって毒である、窒素含有化合物の量を低減させるために用いられ得ない。従って、窒素の全量を1重量ppm未満に低減させるために、特定の精製工程を挿入することが必要である。

## 【0103】

この精製工程（PUR）には、当業者に公知の任意の技術が用いられ、特に以下が用いられてもよい。

40

## 【0104】

- ・ 吸着剤、例えば、アルミナ、シリカ-アルミナ、あるいはモレキュラーシーブ；これらのモレキュラーシーブは、好ましくはNaXまたはNaY型のゼオライトをベースとする；
- ・ 水による事前洗浄、その後の上記の吸着剤上、好ましくはモレキュラーシーブ上への吸着。

## 【0105】

（オリゴマー化装置（OLG））

オリゴマー化は、付加される分子の数が制限されていることによって、ポリマー化から

50

区別される。本発明との関連で、一緒に付加する分子の数は、2～10個（上下限を含む）、一般的には2～5個（上下限を含む）である。

【0106】

しかし、オリゴマー化物は、10個超の多数の分子によりオリゴマー化させられた痕跡量のオレフィンを含んでもよい。通常、これらの痕跡量物は、形成されたオリゴマーに対して5重量%未満を表す。

【0107】

オリゴマー化は、1回以上の工程において、並列または直列に配列された1個以上の反応器および1種以上の触媒を用いて行われてよい。触媒および操作条件の以下の説明は、工程のいずれか1つおよび/または反応器のいずれか1つに適用されてもよい。

10

【0108】

用いられるオリゴマー化触媒は、好ましくは、シリカ-アルミナ、アルミノケイ酸塩、またはゼオライト性アルミナ、あるいは有機酸樹脂（好ましくはスルホン酸性樹脂タイプのもの）をベースとする触媒である。

【0109】

マキシガソリン操作様式では、オリゴマー化のために、好ましい触媒は、シリカ-アルミナ、無定形アルミノケイ酸塩、または有機酸樹脂（好ましくはスルホン酸タイプのもの）をベースとする触媒であり、操作条件は以下の通りである：

- ・ 温度は、60～300、好ましくは80～250 である；
- ・ 圧力は、1～10MPa（1MPa = 10<sup>6</sup>パスカル）、好ましくは2～8MPa、より好ましくは3～6MPaである。

20

【0110】

マキシ蒸留物操作様式では、オリゴマー化のために、好ましい触媒は、シリカ-アルミナまたは無定形アルミノケイ酸塩、あるいは結晶質ゼオライトをベースとする触媒であり、結晶質ゼオライトは、好ましくは、以下のゼオライトから選択される：フェリエライト、チャバサイト、YおよびUS-Yゼオライト、ZSM-5、ZSM-12、NU-86、モルデナイト、ZSM-22、NU-10、ZBM-30、ZSM-11、ZSM-57、ZSM-35、IZM-2、ITQ-6、およびIM-5、SAPO；これらは単独であるいは混合物として用いられる。

30

【0111】

非常に好ましくは、前記ゼオライトは、フェリエライト、ZSM-5、モルデナイト、およびZSM-22ゼオライトによって構成される群から選択され、これらは、単独であるいは混合物として用いられる。

【0112】

一層より好ましくは、用いられるゼオライトはZSM-5である。

【0113】

マキシ蒸留物操作様式においてオリゴマー化（OLG）のための操作条件は以下の通りである：

- ・ 温度は、100～400、好ましくは150～350 である；
- ・ 圧力は、1～10MPa、好ましくは2～8MPa、より好ましくは3～6MPaである。

40

【0114】

オリゴマー化装置（OLG）から得られたオリゴマー化物は、次いで、蒸留によって少なくとも2つの留分である、ガソリン留分と中間蒸留物留分とに分離される。

【0115】

ガソリン留分は、220 未満、好ましくは150 未満の沸点を有する。

【0116】

中間蒸留物留分は、130 超、好ましくは150 超の初留点を有する。

【0117】

場合により、オリゴマー化工程の終わりに生じたガソリンの一部は、中間留分の製造を

50

増大させるために、オリゴマー化反応器に再循環させられてもよい。

【0118】

オレフィンがオリゴマー化させられると、主に8個以上の炭素原子を含有するモノオレフィンを含む炭化水素の混合物が得られる。典型的には、C4オレフィンからオリゴマーが得られると、これは、30個以下、主に8~20個の炭素原子を主に含有する。

【0119】

図1は、本発明の方法のレイアウトを表す。

【0120】

供給原料(1)は、接触分解装置FCC(2)に導入され、ここから、以下の物が、増大する分子量の順で抽出される：

- ・ 乾性ガス留分(3)：これは、水素(H<sub>2</sub>)、メタン、および、場合による、エタン、エチレン、およびプロパンによって構成される；
- ・ C3留分(4)：これは、3個の炭素原子を含有する炭化水素の分子によって形成され；プロピレンに富む；
- ・ C4留分(5)：これは、4個の炭素原子を含有する炭化水素の分子によって形成され、ブテンに富む；
- ・ ガソリン留分(6)；このものの蒸留範囲は25~220 である；
- ・ 「中間蒸留物」留分(7)：このものの蒸留範囲は220~360 である；
- ・ 留分(8)：これは、「スラリー」と称され、燃料プールに加えられる。

【0121】

ガソリン留分(6)は、水素補給(6b)および/またはオレフィンの二次的源(6c)と混合され、ガソリン選択的水素化装置(9)に送られ、これから、流出物(10)が、蒸留塔(11)において、複数の留分：

- ・ パージ(12)：このものは、軽質ガス(水素、分解ガス、例えば、メタン、エタン)からなる；
- ・ 軽質ガソリン留分(13)：このものは、P<sub>f</sub> で沸騰する終点以下のC5炭化水素からなる；
- ・ 重質ガソリン留分(14)：このものは、P<sub>f</sub> ~ 220 の蒸留範囲を有する炭化水素からなる；

に分離される。

【0122】

温度P<sub>f</sub>の値は、軽質ガソリンと重質ガソリンとの間のカットポイントであり、50~150、好ましくは50~100、より好ましくは50~80 である。

【0123】

軽質ガソリン留分(13)は、次いで、C4留分(5)との混合物として、一連の精製装置(15)に送られ、精製装置(15)により、オリゴマー化装置用の供給原料(16)が生じさせられる。

【0124】

場合により、C3留分(4)が、オリゴマー化させられるべき軽質ガソリン留分と混合されてもよい。

【0125】

少なくとも2つの留分が、このオリゴマー化装置(17)から抽出される：

- ・ ラフィネートと称される留分(18)：これは、C3(4)、およびC4(5)供給原料の未転化オレフィンおよびパラフィンに相当する；
- ・ ガソリン留分(19)：これは、留分(13)に含まれるパラフィン、並びに、留分(5)および(4)および(13)に由来する、形成されたオリゴマー化物の一部に相当する；
- ・ 中間蒸留物留分(20)：これは、留分(4)、(5)、(13)から形成された重質オリゴマー化物に相当し、150~360 の蒸留範囲を有し、商業規格にガスオイルを製造することを目的として水素化処理のために送られる。



## 【0126】

重質ガソリン留分(14)は、場合により、補給として、水素(21b)と共にガソリン水素化脱硫装置(21)に送られてもよい。

## 【0127】

(実施例)

以下の実施例は、本発明の方法の操作の種々の様式を、より特定的には、オリゴマー化装置(OLG)のレベルで例証し、かつ、前記オリゴマー化装置の上流で選択的水素化(SHU)を用いることの重要性を実証するように設計された。

## 【0128】

実施例は、以下の様に組み合わせられる：

実施例A(SHUを用いる)/実施例B(SHUを用いない)；

実施例C(SHUを用いる)/実施例D(SHUを用いない)；

実施例E(SHUを用いる)。

10

## 【0129】

(実施例A(本発明に合致する))

この実施例において、軽質ガソリンのオリゴマー化装置(OLG)には、有機酸樹脂タイプの触媒(スルホン酸性樹脂)が用いられた。

## 【0130】

レイアウトは以下の通りであった：選択的水素化(SHU)、スプリッタ(SPLIT)、スプリッタからの塔頂で回収されたC5/C6について行われるオリゴマー化(OLG)、および残留150-ガソリンを、既存の従来のケロセンの水素化処理に送られる150+フラクションから分離するための分画。

20

## 【0131】

選択的水素化(SHU)は、160、2.0MPaの圧力、 $3\text{h}^{-1}$ の毎時空間速度で行われた。

## 【0132】

$\text{H}_2$ /供給原料比(水素の体積(リットル)/供給原料の体積(リットル))で表される)は、5L/Lであり、触媒は、Axensによって販売されるHR845触媒であった。

## 【0133】

軽質ガソリンのオリゴマー化装置(OLG)には、有機酸樹脂タイプの触媒(スルホン酸性樹脂)が用いられた。

30

## 【0134】

それは、AxensによってTA801の名で販売される触媒であった。それを、以下の条件下で用いた：固定床反応器は50トンの触媒を含有し、圧力は、3MPaに固定され、温度の上昇は60~160であり、サイクルの開始と終了の間のオリゴマーの一定の生成が維持された。サイクル期間は2月であった。

## 【0135】

供給原料と生成物の特性を以下の表1に示す：

## 【0136】

【表 1】

	FCCからの全ガソリン	塔頂スプリッタ ex SHU PG+	生じたガソリン ex olig 150-	HDT後のケロセン 150+
密度	0.74	0.66	0.668	0.778
全硫黄含有量 (ppm)	600	50	<10	<1
窒素含有量 (ppm)	50	7		
ジオレフィン含有量 (重量%)	1.2	0.1	-	
オレフィン含有量 (重量%)	48	64	48.5	<1
RVP (kPa)	58	110	90.	
RON	92	96.3	94.4	
煙点 (mm)				40
結晶消失点				<-65°C
引火点				45.5
曇り点				<-48°C

10

5

表 1

【0137】

上記の軽質ガソリンをベースとする物質収支を以下の表 2 に示す。この実施例は、性能

20

についての選択的水素化 (SHU) の重要性を明らかに示している。

【0138】

【表 2】

供給原料 (t/h)	
全FCCガソリン	80
オリゴマー化への軽質ガソリン	25
生成物 (t/h)	
生じたガソリン (150-°C)	17
生じたケロセン	8

30

表 2

【0139】

(実施例 B (従来技術に合致する))

この実施例は、従来技術に合致し、選択的水素化装置 (SHU) を ex FCC ガソリンに導入することの重要性を示すことを目的としている。それは、上記実施例 A と比較されるべきである。

【0140】

レイアウトは以下の通りであった：スプリッタ (SPLIT)、スプリッタからの塔頂で回収された C5 / C6 について行われるオリゴマー化 (OLG)、および残留 150 - ガソリンを、既存の従来 of ケロセンの水素化処理に送られる重質 150 + フラクションから分離するための分画。

40

【0141】

実施例 A の場合とは異なり、選択的水素化は存在しなかった。

【0142】

供給原料の特性を以下の表 3 に示す。

【0143】

オリゴマー化装置 (OLG) 用の供給原料は、実施例 A の場合における供給原料より、硫黄およびジエンをはるかに多く含んでいたことが留意されることとなる。

50

【 0 1 4 4 】

【 表 3 】

	FCCからの全ガソリン	塔頂スプリッタ, SHUなし
密度	0.74	0.66
全硫黄含有量 (ppm)	600	210
窒素含有量 (ppm)	50	7
ジオレフィン含有量 (重量%)	1.2	1.0
オレフィン含有量 (重量%)	48	64
RVP (kPa)	58	110
RON	92	96.3
煙点 (mm)		
結晶消失点		
引火点		
曇り点		

表 3

10

【 0 1 4 5 】

20

オリゴマー化触媒TA801を、実施例 A におけるのと同じ条件下で用いた。今回は、サイクルの開始時の温度は、100 であり、サイクル期間は1月未満であった。

【 0 1 4 6 】

生成物の分布および量は、本発明に合致する実施例 A の場合と同じであった。

【 0 1 4 7 】

(実施例 C (本発明に合致する))

この実施例では、軽質ガソリンのオリゴマー化装置 (OLG) には、無定形アルミノケイ酸塩をベースとする触媒が用いられた。

【 0 1 4 8 】

レイアウトは以下の通りであった：選択的水素化 (SHU) / スプリッタ (SPLIT)、およびスプリッタからの塔頂において回収された C5 / C6 について行われる、13 X モレキュラーシーブによる窒素含有化合物の除去、次いでシリカ - アルミナによるオリゴマー化 (OLG)、および、残留 150 - ガソリンを、既存の水素化処理装置に送られる重質 150 + フラクションから分離するための分画。

30

【 0 1 4 9 】

選択的水素化は、実施例 A におけるのと同じ条件下で行われた。

【 0 1 5 0 】

スプリッタを調節して塔頂留分を得た。この塔頂留分は、以下の表に示され、不純物の量は低減させられていた。窒素含有化合物の捕捉は、30 で操作され、かつ、モレキュラーシーブ (NaXゼオライト) を含有する固定床を用いることによって、1 ppm 未満の残留窒素含有量が得られるまで行われた。

40

【 0 1 5 1 】

軽質ガソリンのオリゴマー化装置には、シリカ - アルミナによって構成される触媒が用いられた。それは、AxensによってIP811の名で販売される市販の触媒であった。

【 0 1 5 2 】

それを以下の条件下で用いた：固定床反応器は、50トンの触媒を含有し、圧力は、6 MPa に固定され、温度の上昇は、サイクルの開始と終了の間に 120 ~ 250 であり、オリゴマーの生成が一定に維持された。

【 0 1 5 3 】

サイクル期間は、3月であった。

50

【 0 1 5 4 】

供給原料および生成物の特性を以下の表 4 に示す。

【 0 1 5 5 】

【 表 4 】

	FCCからの 全ガソリン	塔頂 スプリッタ ex SHU PG+	生じたガソリン ex oligo	HDT後のケロセン
密度	0.74	0.655	0.66	0.783
全硫黄含有量 (ppmS)	600	15	10	<1
窒素含有量 (ppmN)	50	5		
ジオレフィン含有量 (重量%)	1.2	0.05		
オレフィン含有量 (重量%)	48	65	29	<1
RVP (kPa)	58	115	110	
RON	92	96.5	92.5	
煙点 (mm)				35
結晶消失点				<-70°C
引火点				43.5
曇り点				<-58°C

10

20

表 4

【 0 1 5 6 】

軽質ガソリンをベースとする物質収支を以下の表 5 に示す。

【 0 1 5 7 】

この実施例は、性能に関して選択的水素化 (SHU) の重要性を明らかに示している。

【 0 1 5 8 】

【 表 5 】

供給原料 (t/h)	
全FCCガソリン	86
軽質ガソリン	25
生成物 (t/h)	
生じたガソリン (150-°C)	14
生じたケロセン	11

30

表 5

【 0 1 5 9 】

(実施例 D (従来技術に合致する))

この実施例の場合において、レイアウトは以下の通りであった：スプリッタ (SPLIT)、およびスプリッタからの塔頂で回収された C5 / C6 について行われるオリゴマー化、および残留 150 - ガソリンを、既存の水素化処理装置に送られる重質 150 + フラクションから分離するための分画。

40

【 0 1 6 0 】

実施例 C におけるのとは異なり、選択的水素化は存在しなかった。

【 0 1 6 1 】

供給原料の特性を以下の表 6 に示す。

【 0 1 6 2 】

50

オリゴマー化装置用の供給原料が、実施例 C の場合よりも、はるかにより多くの硫黄およびジエンを含有することが留意されることとなる。

【0163】

実施例 C に対するのと同じ条件下で、オリゴマー化触媒 IP811 を用いた。

【0164】

サイクルの開始における温度は 210 であり、サイクル期間 20 日であった。

【0165】

生成物の分布および質は、本発明に合致する実施例 C におけるのと同じであった。

【0166】

【表 6】

10

	FCCからの 全ガソリン	塔頂スプリッタ SHUなし
密度	0.74	0.655
全硫黄含有量 (ppm)	1200	180
窒素含有量 (ppm)	50	5
ジオレフィン含有量 (重量%)	1.5	1.0
オレフィン含有量 (重量%)	48	65
RVP (kPa)	58	115
RON	92	96.5

20

表 6

【0167】

(実施例 E (本発明に合致する))

この実施例では、軽質ガソリンのオリゴマー化装置 (OLG) には、ゼオライトをベースとする触媒が用いられた。

【0168】

レイアウトは以下の通りであった：選択的水素化 (SHU)、スプリッタ (SPLIT)、およびスプリッタからの塔頂において回収された C5/C6 について行われる、13 X モレキュラーシープによる窒素含有化合物の除去、次いで、ゼオライトによるオリゴマー化 (OLG)、および残留 150 - ガソリンを重質 150 + フラクションから分離するための分画。重質 150 + フラクションは、既存の水素化処理装置 HDT に送られ、高品質のディーゼルが製造される。

30

【0169】

実施例 A におけるのと同じ条件下で、選択的水素化 (SHU) を行った。

【0170】

スプリッタを調節して塔頂留分を得た。この塔頂留分は、下記表に示され、実施例 C におけるのと同様に、不純物含有量は低減させられていた。

【0171】

窒素含有化合物の捕捉は、モレキュラーシープ (NaXゼオライト) を含有する固定床を用いることによって、残留窒素含有量が 1 ppm 未満になるまで行われた。

40

【0172】

軽質ガソリンのオリゴマー化装置には、市販の ZSM-5 ゼオライトをベースとする触媒が用いられた。

【0173】

それを、以下の条件下で用いた：固定床反応器は、40 トンの触媒を含有し、圧力は、6 MPa に固定され、温度上昇は、サイクルの開始と終了の間に 200 ~ 330 であり、オリゴマー生成は一定に維持された。

【0174】

50

サイクル期間は、60日であった。

【0175】

供給原料および生成物の特性を以下の表7に示す：

【0176】

【表7】

	FCCからの 全ガソリン	塔頂 スプリッタ ex SHU PG+	生じた ガソリン 150-	HDT後の ディーゼル 150+
密度	0.74	0.655	0.695	0.797
全硫黄含有量 (ppm)	1200	15	10	<1
窒素含有量 (ppm)	50	5		<1
ジオレフィン含有量 (重量%)	1.5	0.05		
オレフィン含有量 (重量%)	48	65	26	<1
RVP (kPa)	58	115	105	
RON	92	96.5	90	
結晶消失点				<-50°C
引火点				65
曇り点				<-48°C
モーターセタン価				50

10

20

表7

【0177】

物質収支を以下の表8に示す：

【0178】

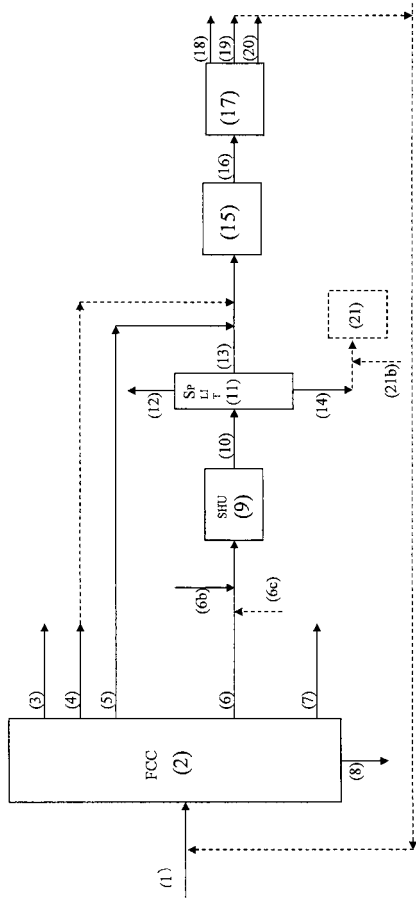
【表8】

供給原料 (t/h)	
全FCCガソリン	86
軽質ガソリン	25
生成物 (t/h)	
生じたガソリン (160-°C)	13
生じたディーゼル	12

30

表8

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J</b>	<b>31/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	31/10	Z	
<b>B 0 1 J</b>	<b>29/40</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	29/40	Z	
<b>B 0 1 J</b>	<b>21/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	21/12	Z	

(72)発明者 フレデリック フーニエ  
フランス国 リヨン リュ ペルノン 0 0 1 7

(72)発明者 フランソワ ユーグ  
フランス国 ヴェルネゾン シャルリ シェ デュ クロ シャラン 0 0 1 0

(72)発明者 ナターシャ トゥーシェ  
フランス国 ヴィエンヌ プラス デュ ピロリ 0 0 1 0

(72)発明者 ユーグ デュロ  
フランス国 リヨン リュ ドゥ レフォル 0 0 2 9

(72)発明者 アニック プッチ  
フランス国 クロワシー シュル セーヌ アレ デ デモワゼル 1

Fターム(参考) 4G169 AA02 BA03A BA03B BA07A BA07B BA23A BA23B BA45C CB47 DA06  
EA02Y ZA11A ZA11B  
4H129 AA02 CA08 CA09 GA03 KA02 KA04 KA10 KA19 KB02 KC03X  
KC10X KC13X KC13Y KC14X KC15X KC16X KC16Y KC17X KC17Y KC21X  
KC30X KC30Y MA01 MA07 MA14 MB03A MB06C MB12D MB18B NA20  
NA22 NA23 NA45



## 【 外国語明細書 】

**1. Title of Invention****PROCESS FOR CONVERTING A HEAVY FEED USING A CATALYTIC  
CRACKING UNIT AND A STEP FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF THE  
GASOLINE OBTAINED FROM CATALYTIC CRACKING****2. Detailed Description of Invention****Field of the invention**

The invention relates to a process for converting a heavy hydrocarbon feed exhibiting great flexibility for the production of middle distillate, gasoline and propylene.

The process of the present invention uses a catalytic cracking unit (FCC).

Generally, such catalytic cracking units are optimized with a view to the production of light products: liquefied gas (or LPG), light olefins and gasoline, in order to satisfy the needs of either the market for polymers obtained from the polymerization of light olefins or gasoline consumption requirements in the automotive industry.

Currently, given the substantial increase in the use of diesel in the automotive industry, the demand for products of the middle distillate type has increased substantially.

As a consequence, another mode of operation of the catalytic cracking unit has been developed, with a view to orientating production towards middle distillates.

The flexibility in and improvement to yields as regards one or other of the three products are accomplished by adding an oligomerization unit treating C4 to C9 olefins obtained from FCC or from other additional sources such as the coking unit, visbreaking unit, the unit for converting methanol into olefins or any other process for converting alcohols into olefins, steam cracking or indeed the Fischer-Tropsch synthesis unit, or from the paraffin dehydrogenation unit, used alone or as a mixture.

A description of coking, visbreaking and steam cracking units can be found in the reference work "Raffinage et génie chimique" [Refining and chemical engineering] by P Wuithier, published by Technip.

The oligomerization unit requires a purification step in order to reduce the quantity of nitrogen-containing compounds, which are poisonous to the reaction. The dienes and sulphur-containing compounds present in the oligomerization feed, which are inhibitors or poisonous to

the reaction, are generally not reduced in that purification step and have a negative impact on the cycle period of the catalyst.

The present invention essentially consists of adding a step for selective hydrogenation of the gasoline leaving the FCC (i.e. upstream of the oligomerization unit), which can be used to limit the quantity of those inhibitors and thus increase the cycle period of the oligomerization catalyst without altering the distribution of the desired products.

### **Examination of the prior art**

Patent application FR 2 935 377 concerns a process for converting a hydrocarbon feed termed a heavy feed with a view to the co-production of propylene and of gasoline with a minimum yield. The process of that invention comprises at least two reaction steps, a first, catalytic cracking step and a second step for the oligomerization of C3 and C4 olefins or C4 olefins or C4 and C5 olefins from the catalytic cracking step.

The process of the cited patent can be used to carry out two types of production, corresponding to two distinct working modes:

- a “maxi propylene” mode, corresponding to maximum production of propylene while keeping the gasoline yield to a minimum, or even slightly increased compared to the potential yield from the catalytic cracking unit alone; or
- a “maxi gasoline” mode, corresponding to maximum production of gasoline without the production of propylene.

In that patent, only C3, C4 and C5 olefins are mentioned.

Application FR 10/04585 describes a process for converting a heavy feed that can be used to improve the selectivity for middle distillate. The process uses a catalytic cracking unit followed by one or more units for the oligomerization of olefins containing 2 to 9 carbon atoms in order, preferably, to produce an additional middle distillate cut. The light portion of

the oligomerizate produced, which cannot be incorporated into the middle distillate cut, is recycled to the FCC for cracking into light olefins which return to the oligomerization units as a supplement to the olefins of the feed in order, preferably, to form heavy oligomerizates which can be incorporated into the middle distillate cut.

In that application, the oligomerized C2 to C9 cut is constituted by a portion of the FCC products without carrying out any other processes before oligomerization.

Patent FR 2 797 639 B1 describes a process for the production of gasoline with a low sulphur content, comprising a step for selective hydrogenation of diolefins and optionally at least one step aimed at increasing the molecular weight of the light sulphur-containing products present in the gasoline. The cited patent describes separating the gasoline into two fractions: light gasoline and heavy gasoline, and can be used to produce low sulphur gasolines.

Patent FR 2 895 416 B1 describes a catalytic system that can be used to carry out joint selective hydrogenation of polyunsaturated compounds into monounsaturated compounds contained in the gasolines, as well as to make light sulphur-containing compounds heavier by reaction with the unsaturated compounds.

In the cited patents, the intended aim is to obtain a gasoline without substantial loss of octane number and with a low sulphur content, with the gasoline entering the fuel pool.

In the context of the present invention, using a selective hydrogenation unit on the gasoline cut obtained from the catalytic cracking unit before separating the light gasoline and the heavy gasoline means that a light C5-C9 gasoline cut can be obtained with a reduced quantity of diolefins and also of sulphur, which can be sent directly to the final purification unit (reduction of nitrogen-containing compounds) preceding the oligomerization unit. By using it this way, the cycle period for the oligomerization catalysts is significantly improved without altering the distribution of the desired products.

**Brief description of the figures**

Figure 1 represents a layout of the process of the invention. The dashed lines represent the optional supplies or recycles. The notations assigned to the units are introduced in the remainder of the text.

**Brief description of the invention**

The invention consists in a process for converting a heavy hydrocarbon feed with great flexibility for the production of middle distillate, gasoline and propylene, using a catalytic cracking unit (FCC) followed by a unit for the selective hydrogenation (SHU) of the gasoline obtained from the FCC unit.

The gasoline obtained from the catalytic cracking unit has an end point that differs depending on whether a maxi gasoline or a maxi distillate mode is desired.

- for the maxi gasoline mode, the ex FCC gasoline is preferentially defined as C5-220°C;
- for the maxi distillate mode, the ex FCC mode is preferentially defined as C5-150°C.

This distinction is important since, given the flexibility of the process, it is essential to keep in mind the definition of the FCC outlet gas which should be taken into account in each case.

The process of the invention may also function in accordance with a “maxi propylene” mode, which is compatible with any end point of the gasoline in the range 150°C to 220°C. This “maxi propylene” mode is essentially obtained by the operating conditions of the catalytic cracking unit (known as “high severity” conditions) and by using a catalyst incorporating a certain proportion of ZSM-5 zeolite.

The pre-treated gasoline (SHU outlet) is then separated into two cuts by means of a distillation step termed a splitter (SPLIT):

- a cut termed light gasoline, which is rich in C5-C6, olefinic in nature and has a very low sulphur and diolefins content, with an end point in the range 50°C to 150°C, preferentially in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C;
- a cut termed the heavy gasoline cut, having as its initial boiling point the end point of the light gasoline cut, and having an end point of 220°C (in maxi gasoline or maxi propylene mode), or 150°C (in maxi distillate mode) and which can be sent to a hydrodesulphurization unit in order to comply with commercial fuel specifications.

The light fraction (C5-Pf) of the hydrotreated gasoline cut, i.e. principally the C5-C6 fraction, or even in some cases C5-C7 or even C5-C9, to which it is optionally possible to add a certain proportion of C4 cut, is then sent to a purification section (PUR) upstream of the oligomerization unit (OLG) in order to reduce the nitrogen-containing compounds.

Depending on the catalyst employed and the operating conditions considered, the oligomerization unit (OLG) can be used to orientate production towards gasoline or middle distillate.

- in the maxi propylene operational mode, the whole of the effluent obtained from the oligomerization step constituted by a light gasoline cut, IP-150°C, heavy cut 150-220°C and a “kero” cut with an initial point of more than 220°C (abbreviated to 220°C+) is recycled to the FCC;

- in the maxi gasoline operational mode, only the 220°C+ “kero” portion of the oligomerizate is recycled to the FCC; the light and heavy gasolines are sent to the gasoline pool;
- in the maxi distillate operational mode, only the light gasoline cut, IP-150°C, will be recycled to the FCC. The middle distillate portion with an initial point of more than 150°C, denoted 150°C+, requires a final hydrotreatment before being transformed into gas oil complying with commercial specifications.

The process of the present invention calls upon a step for selective hydrogenation (SHU) of the gasoline cut obtained from the catalytic cracking unit (FCC), which consists essentially of converting the diolefins into olefins and of making the sulphur-containing compounds heavier.

Thus, the light gasoline cut after the separation step (termed a splitter) has a reduced quantity of sulphur-containing compounds and dienes, namely the principal inhibitors of the oligomerization catalyst.

Adding the step for selective hydrogenation (SHU) of the ex FCC gasoline thus means that the cycle period for operating the oligomerization step (OLG) can be very significantly increased without altering the distribution of the desired products.

The gasoline selective hydrogenation unit (SHU) can be used for hydrogenation of the diolefins contained in the gasoline obtained from the catalytic cracking unit as well as for converting light sulphur-containing compounds into sulphur-containing compounds with a higher boiling point. Since the hydrogenation is selective, the olefins are hydrogenated to a lesser extent.

The gasoline which is hydrotreated thereby is then separated into two cuts at the splitter (SPLIT): a light gasoline, with a very low quantity of sulphur-containing compounds

and which is rich in olefins, and a heavy gasoline cut which is then sent to a hydrodesulphurization unit.

The light gasoline is denoted C5-Pf.

The heavy gasoline is denoted Pf-150°C or 220°C (respectively in maxi distillate and in maxi gasoline mode).

Pf denotes the cut point separating the light gasoline cut and the heavy gasoline cut.

Pf is in the range 50°C to 150°C, preferably in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C.

The present invention is compatible with all catalytic cracking (FCC) reactor technologies, whether it be gas-solid upflow or gas-solid downflow technology.

The catalytic cracking unit (FCC) used in the present process can be differentiated into two modalities: with a single or with a plurality of reactors, each reactor possibly functioning in upflow or in downflow mode.

In the case of a plurality of oligomerization units (OLG) associated with a catalytic cracking unit (FCC), these latter may be arranged in series or in parallel.

More precisely, the present invention may be described as a process for converting a heavy hydrocarbon feed having great flexibility for the production of middle distillate, gasoline and propylene, carrying out the following steps:

a) a step for catalytic cracking (FCC) of the heavy cut, producing a C5-220°C gasoline cut when the FCC is orientated towards the production of gasoline and C5-150°C when the FCC is orientated towards the production of middle distillate;

b) a step for selective hydrogenation (SHU) of the gasoline cut obtained from the catalytic cracking unit (FCC), operating under the following conditions: a pressure in the range 0.5 to 5 MPa, a temperature in the range 80°C to 220°C, with a liquid hourly space

velocity (LHSV) in the range  $1 \text{ h}^{-1}$  to  $10 \text{ h}^{-1}$ , the liquid hourly space velocity being expressed in litres of feed per litre of catalyst per hour (L/L.h);

c) a step for separating the gasoline obtained from step b) by distillation (SPLIT) in order to separate two cuts: a light C5-Pf gasoline cut and a heavy Pf-150°C or Pf-220°C gasoline cut depending on the end point of the gasoline leaving the FCC, the temperature Pf being the boundary between light gasoline and heavy gasoline and being in the range 50°C to 150°C, preferably in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C;

d) a step for purification (PUR) of the Light C5-Pf gasoline obtained from step c) which is intended to reduce the nitrogen to less than 1 ppm by weight, preferably less than 0.2 ppm;

e) a step for oligomerization (OLG) of the light C5-Pf gasoline obtained from the purification step (PUR);

f) a step for separating the oligomers obtained from step e) in order to release at least two cuts:

- a C5-150°C gasoline cut;
- a 150°C+ distillate cut.

Optionally, a LPG raffinate may also be produced.

The remainder of the text provides information regarding the 3 modes of the process of the invention.

### **Maxi propylene operational mode:**

The maxi propylene mode is essentially obtained by employing the operating conditions of the FCC known as the high severity mode (reactor outlet temperature over 600°C) and using a catalyst incorporating a certain proportion of ZSM-5 zeolite.



In the maxi propylene operational mode, the operating conditions for the oligomerization step (OLG) are as follows:

- temperature in the range 60°C to 350°C, preferably in the range 100°C to 300°C, and still more preferably in the range 120°C to 250°C;
- pressure in the range 1 to 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> Pascal), preferably in the range 2 to 8 MPa, and more preferably in the range 3 to 6 MPa;
- catalysts based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate, or organic acid resin, or zeolites. Preferably, the catalysts are based on silica-alumina or on amorphous aluminosilicate or organic acid resin, still more preferably of the sulphonic resin type.

In this operational mode, the C5-150°C gasoline cut and the 150°C+ distillate cut obtained from the oligomer separation step are recycled to the FCC. Constituted principally by olefins, these recycles have a very high propylene potential under FCC cracking conditions.

**Maxi gasoline operational mode:**

In the maxi gasoline operational mode, the operating conditions for the oligomerization step (OLG) are as follows:

- temperature in the range 60°C to 350°C, preferably in the range 100°C to 300°C, and still more preferably in the range 120°C to 250°C;
- pressure in the range 1 to 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> Pascal), preferably in the range 2 to 8 MPa, and more preferably in the range 3 to 6 MPa;
- catalysts based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate, or organic acid resin, or crystalline zeolites. Preferably, the catalysts are based on silica-alumina or on amorphous aluminosilicate or organic acid resin, still more preferably of the sulphonic resin type.

In this operational mode, only the 150°C-360°C distillate cut obtained from the oligomer separation step may advantageously be recycled to the FCC, in order to improve the overall production of gasoline as well as the selectivity for gasoline over middle distillate.

**Maxi distillate operational mode:**

In the maxi distillate operational mode, the operating conditions for the oligomerization step (OLG) are as follows:

- temperature in the range 100°C to 400°C, preferably in the range 150°C to 350°C;
- pressure in the range 1 to 10 MPa, preferably in the range 2 to 8 MPa, and more preferably in the range 3 to 6 MPa;
- catalyst based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate or crystalline zeolite preferably selected from the following zeolites: ferrierite, chabazite, Y and US-Y zeolites, ZSM-5, ZSM-12, NU-86, mordenite, ZSM-22, NU-10, ZBM-30, ZSM-11, ZSM-57, ZSM-35, IZM-2, ITQ-6 and IM-5, SAPO, used alone or as a mixture.

Highly preferably, said zeolite is selected from the group constituted by the ferrierite, ZSM-5, mordenite and ZSM-22 zeolites, used alone or as a mixture.

Still more preferably, the zeolite used is ZSM-5.

In this operational mode, only the light IP-150°C gasoline cut can advantageously be recycled to the FCC. The middle distillate portion with a distillation range in the range 150°C to 360°C requires a final hydrotreatment in order to be transformed into gas oil complying with commercial specifications.

In another variation of the present invention, which is compatible with all of the variations described above, the steps of b) selective hydrogenation and c) separation into light gasoline and heavy gasoline are carried out in a single reactive distillation unit.

In the case in which the quantity of nitrogen of the light gasoline obtained from the separation step (SPLIT) is less than 1 ppm, and preferably less than 0.2 ppm, the purification step (PUR) located upstream of the oligomerization step (OLG) may be dispensed with.

### **Detailed description of the invention**

The invention concerns a process for converting a hydrocarbon feed termed a heavy feed, i.e. constituted by hydrocarbons with a boiling point of more than approximately 340°C.

The starting heavy hydrocarbon cut may be an atmospheric residue or a vacuum distillate.

The process of the invention comprises a catalytic cracking step (FCC), a unit for selective hydrogenation (SHU) of the gasoline produced from the catalytic cracking unit, a step for separation of the gasoline produced (SPLIT) into a light gasoline cut, with a low sulphur-containing compounds and diolefins content, and a heavy gasoline cut, and at least one step for oligomerization (OLG) of the light gasoline.

Optionally, oligomerization of the light gasoline cut may also be carried out as a mixture with all or a portion of the C3 and C4 cuts obtained from FCC or from other additional sources such as the coking unit, from visbreaking, from converting methanol into olefins or from any other process for converting alcohols into olefins, from steam cracking or even from a Fischer-Tropsch synthesis unit or from the dehydrogenation of paraffins, alone or as a mixture.

Selective hydrogenation (SHU) can be used to hydrogenate a portion of the diolefins to olefins, thereby substantially limiting the hydrogenation of olefins to paraffins.

In addition, it can be used to convert light sulphur-containing compounds into heavier sulphur-containing compounds.

Separation between the light C5 gasoline cut and the heavy gasoline with an end point of 150°C or 220°C (respectively in the maxi distillate or maxi gasoline mode) is carried out in one distillation (denoted SPLIT in Figure 1).

In the present invention, the cut point Pf separating the light gasoline cut and the heavy gasoline cut is in the range 50°C to 150°C, preferably in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C.

The light gasoline cut, with a distillation range C5-Pf, which is sent to the oligomerization (OLG) contains:

- fewer than 10 carbon atoms, preferably fewer than 7 carbon atoms;
- less than 100 ppm (by weight) of sulphur, preferably less than 50 ppm, and more preferably less than 10 ppm (by weight);
- less than 2000 ppm (by weight) of diolefins, preferably less than 1000 ppm, and more preferably less than 500 ppm (by weight).

This light cut which is rich in olefins may then be sent to an oligomerization unit (OLG) in order to transform the olefins contained therein into heavier olefins which may be used as a gasoline or as middle distillates, as a function of the catalyst and the operating conditions employed in that step.

Separation in the splitter (SPLIT) between the light gasoline and the heavy gasoline can be used to:

- upgrade the olefins contained in the gasoline obtained from catalytic cracking, which are mainly C5-Pf olefins. This separation can be used to concentrate the reactive olefins with a view to subsequent oligomerization, in the light gasoline,

and thus it can be sent directly to the oligomerization unit (OLG);

The capacity of the oligomerization unit (OLG) can thus be reduced, which is beneficial in terms of investment and operating costs. In fact, the reactivity of olefins in oligomerization decreases greatly with the number of carbon atoms;

- of concentrating the sulphur-containing compounds in the heavy gasoline cut, since the SHU has made the sulphur-containing compounds heavier and which are then found in said heavy gasoline, typically sent to a selective hydrotreatment step.

The remainder of the description provides information regarding the various units constituting the concatenation of units of the present invention.

#### **FCC unit:**

In general, the feed for the catalytic cracking unit is constituted by a vacuum distillate or possibly by an atmospheric residue. The overall cracked feed may contain up to 100% by weight of hydrocarbons with a boiling point of more than 340°C.

In certain cases corresponding to feeds for the FCC unit that are highly loaded with metals, sulphur-containing compounds and nitrogen-containing compounds, a pre-treatment may be carried out upstream of the FCC unit. This upstream FCC pre-treatment (not shown in Figure 1) can on the one hand improve the activity of the SHU upstream of the oligomerization unit (OLG), and on the other hand displace the cut point between the light gasoline and the heavy gasoline at the splitter (SPLIT).

This displacement of the cut point to approximately 150°C means that it is then possible to maximize the feed going to the oligomerization unit (OLG).

The gasolines obtained from the cracking units are generally rich in mono-olefins (between 20% and 50% by weight) and in sulphur (between 100 ppm and 2% by weight of

sulphur), but also in diolefins in an amount which can vary between 1% by weight and 5% by weight.

Fractionation of the effluents from catalytic cracking (FCC) can be used to obtain several cuts:

- a C3 cut which is rich in compounds containing 3 carbon atoms, in particular propylene;
- a C4 cut which is rich in compounds containing 4 carbon atoms, in particular butenes;
- a gasoline cut containing olefins containing 5 or more carbon atoms, with an end point of 220°C when a maxi gasoline mode is sought, and 150°C when a maxi distillate mode is sought.

This gasoline cut will be abbreviated to C5-220°C (maxi gasoline mode) or C5-150°C (maxi distillate mode).

The catalytic cracking unit (FCC) comprises a reactor which may be in upflow or downflow mode.

When catalytic cracking is carried out in a single upflow reactor, the reactor outlet temperature (ROT) is in the range 450°C to 650°C, preferably in the range 470°C to 620°C, and the C/O ratio is in the range 2 to 20, preferably in the range 4 to 15.

When the reactor is in downflow mode, the reactor outlet temperature (ROT) is in the range 480°C to 650°C, and the C/O ratio is in the range 10 to 50.

In accordance with the invention, the catalytic cracking catalyst is constituted by a matrix of alumina, silica or silica-alumina with or without an ultra-stable Y type zeolite dispersed in that matrix.

Adding an additive based on ZSM-5 zeolite, the quantity of ZSM-5 crystals in the total inventory for the catalytic cracking unit (FCC) being less than 30% by weight, may also be envisaged.

The catalyst for the FCC reactor is typically constituted by particles with a mean diameter that is generally in the range 40 to 140 micrometres, usually in the range 50 to 120 micrometres.

The catalyst may also comprise at least one zeolite with form selectivity with one of the following structure types: MEL (for example ZSM-11), MFI (for example ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (for example SAPO-34), MFS, MWW.

It may also comprise one of the following zeolites: NU-85, NU-86, NU-88 and IM-5, which also have form selectivity.

The advantage of these zeolites with form selectivity is that better propylene/isobutene selectivity is obtained, i.e. a higher propylene/isobutene ratio in the effluents from the catalytic cracking unit (FCC).

The proportion of zeolite with form selectivity with respect to the total quantity of zeolite may vary as a function of the feeds used and of the structure of the desired products. Frequently, 0.1% to 60%, preferably 0.1% to 40%, and in particular 0.1% to 30% by weight of zeolite with form selectivity will be used.

The zeolite or zeolites may be dispersed in a matrix based on silica, alumina or silica-alumina, the proportion of zeolite (all zeolites together) with respect to the weight of catalyst is frequently in the range 0.7% to 80% by weight, preferably in the range 1% to 50% by weight, and still more preferably in the range 5% to 40% by weight.

In the case in which a plurality of zeolites are used, they may be incorporated into a single matrix or into several different matrices. The quantity of zeolite with form selectivity in the total amount is less than 30% by weight.

The catalyst used in the catalytic cracking reactor (FCC) may be constituted by an ultra-stable Y type zeolite dispersed in a matrix of alumina, silica, or silica-alumina, to which an additive based on ZSM-5 zeolite is added, the quantity of ZSM-5 crystals in the total inventory being less than 30% by weight.

#### **Selective hydrogenation unit (SHU):**

The gasoline cut, which is rich in olefins but contains diolefins and sulphur-containing compounds, is then sent to a selective hydrogenation unit (SHU). On this unit, the diolefins are hydrogenated in the presence of hydrogen into olefins without major hydrogenation of the olefins, and the light sulphur-containing compounds are converted into sulphur-containing compounds with a higher boiling point.

Patent FR 2 935 389 A1 describes a catalytic system used in the process for the selective hydrogenation of gasoline.

The catalyst used on the selective hydrogenation step may also be that described in patent FR 2 935 389 B1. It contains at least one metal from group VIB and at least one non-noble metal from group VIII deposited on a porous support, and in which:

- the quantity by weight of oxide of the element from group VIB is in the range 4% to 20% by weight;
- the quantity by weight of oxide of the element from group VIII is less than 15% by weight.

Selective hydrogenation (SHU) consists of passing a mixture constituted by the gasoline to be treated and hydrogen over one of the catalysts defined above.



The hydrogen is generally introduced in a slight excess, up to 5 mole per mole, with respect to the stoichiometric quantity, necessary for hydrogenation of the diolefins (one mole of hydrogen per mole of diolefin).

The mixture constituted by the gasoline and hydrogen is brought into contact with the catalyst at a pressure in the range 0.5 to 5 MPa, a temperature in the range 80°C to 220°C, with a liquid hourly space velocity (HSV) in the range 1 h<sup>-1</sup> to 10 h<sup>-1</sup>, the liquid hourly space velocity being expressed in litres of feed per litre of catalyst per hour (L/L.h).

### **Separation unit (SPLIT)**

This selective hydrogenated gasoline cut is then sent to a separation column (denoted SPLIT) in order to separate the gasoline into two cuts: a cut termed the light gasoline and a cut termed the heavy gasoline cut.

The light gasoline cut, C5-Pf, contains:

- fewer than 10 carbon atoms, preferably fewer than 7 carbon atoms;
- less than 100 ppm by weight of sulphur, preferably less than 50 ppm, more preferably less than 10 ppm (by weight);
- less than 2000 ppm (by weight) of diolefins, preferably less than 1000 ppm, and more preferably less than 500 ppm (by weight). The light gasoline cut is sent to an oligomerization unit (OLG).

The heavy gasoline cut is a Pf-220°C cut in which the sulphur-containing compounds have been concentrated. This heavy gasoline cut is then sent to a hydrodesulphurization unit before being sent to the gasoline pool.

The C3 and C4 cuts produced from the catalytic cracking unit (FCC) may also be sent, in part or as a whole, to the oligomerization unit (OLG), depending on the requirements of the refinery.

Preferably, the propylene contained in the C3 cut is upgraded as a product, while the C4 cut is sent, as a mixture with the C5-C6 light gas, to the pre-treatment of the oligomerization unit (OLG).

Separation between the light gasoline and the heavy gasoline after the selective hydrogenation step is preferably carried out using a conventional distillation column also known as a “splitter”.

This column generally operates at a pressure in the range 0.1 to 2 MPa, preferably in the range 0.2 to 1 MPa. The number of theoretical plates in this separation column is generally in the range 10 to 100, preferably in the range 20 to 60.

The reflux ratio, expressed as being the external reflux in kg/h divided by the flow rate supplying the column expressed in kg/h, is generally less than unity, preferably less than 0.7.

The quantity of sulphur in the light gasoline obtained from the separation unit (SPLIT) which is then sent to the oligomerization (OLG) is less than 100 ppm, preferably less than 50 ppm and more preferably less than 10 ppm.

### **Purification unit (PUR)**

The concatenation of selective hydrogenation (SHU) and separation of a light gasoline cut (SPLIT) can be used to prepare an oligomerization feed with a reduced quantity of diolefins and sulphur-containing compounds, which are inhibitors. It cannot generally be used to reduce the quantity of nitrogen-containing compounds, which are poisons for the oligomerization catalysts. It is thus necessary to insert a specific purification step in order to reduce the total quantity of nitrogen to less than 1 ppm by weight.

This purification step (PUR) uses any technique known to the skilled person, and in particular may employ:

- adsorbents such as aluminas, silica-aluminas or molecular sieves, these latter preferably being based on zeolites of the NaX or NaY type;
- prior washing with water followed by adsorption onto the adsorbents cited above, preferably onto molecular sieves.

### **Oligomerization unit (OLG)**

Oligomerization is distinguished from polymerization by having a limited number of added molecules. In the context of the invention, the number of molecules adding together is in the range 2 to 10, limits included, and generally in the range 2 to 5.

The oligomerizates may, however, include traces of olefins that have been oligomerized with a number of molecules of more than 10. Usually, these traces represent less than 5% by weight with respect to the oligomers formed.

Oligomerization may be carried out in one or more steps, with one or more reactors arranged in parallel or in series, and one or more catalysts. The following description of the catalyst and the operating conditions may be applied to any one of the steps and/or to any one of the reactors.

The oligomerization catalyst used is preferably a catalyst based on silica-alumina, aluminosilicate or zeolitic alumina, or organic acid resin, preferably of the sulphonic resin type.

In maxi gasoline operational mode for the oligomerization, the preferred catalysts are catalysts based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate, or organic acid resin, preferably of the sulphonic acid type, and the operating conditions are as follows:

- temperature in the range 60°C to 300°C, preferably in the range 80°C to 250°C;
- pressure in the range 1 to 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> Pascal), preferably in the range 2 to 8 MPa and more preferably in the range 3 to 6 MPa.

In the maxi distillate operational mode for oligomerization, the preferred catalysts are catalysts based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate, or crystalline zeolites preferably selected from the following zeolites: ferrierite, chabazite, Y and US-Y zeolites, ZSM-5, ZSM-12, NU-86, mordenite, ZSM-22, NU-10, ZBM-30, ZSM-11, ZSM-57, ZSM-35, IZM-2, ITQ-6 and IM-5, SAPO, used alone or as a mixture.

Highly preferably, said zeolite is selected from the group constituted by the ferrierite, ZSM-5, mordenite and ZSM-22 zeolites, used alone or as a mixture.

Still more preferably, the zeolite used is ZSM-5.

The operating conditions for oligomerization (OLG) in the maxi distillate operational mode are as follows:

- temperature in the range 100°C to 400°C, preferably in the range 150°C to 350°C;
- pressure in the range 1 to 10 MPa, preferably in the range 2 to 8 MPa, more preferably in the range 3 to 6 MPa.

The oligomerizates obtained from the oligomerization unit (OLG) are then separated by distillation into at least two cuts, a gasoline cut and a middle distillates cut.

The gasoline cut has a boiling point of less than 220°C, preferably less than 150°C.

The middle distillate cut has an initial boiling point of more than 130°C, preferably more than 150°C.

Optionally, a portion of the gasoline produced at the end of the oligomerization step may be recycled to the oligomerization reactor so as to increase the production of middle distillates.

The olefins are oligomerized to obtain a mixture of hydrocarbons containing mono olefins containing mainly 8 or more carbon atoms. Typically, from C4 olefins, oligomers are obtained which primarily contain 30 or fewer carbon atoms, and mainly in the range 8 to 20.

Figure 1 represents the layout of the process of the present invention.

The feed 1 is introduced into the catalytic cracking unit FCC, 2, from which the following are extracted, in increasing molecular weight order:

- a dry gas cut 3 constituted by hydrogen (H<sub>2</sub>), methane and possibly ethane, ethylene and propane;
- a C3 cut 4 formed by molecules of hydrocarbon containing 3 carbon atoms, rich in propylene;
- a C4 cut 5 formed by molecules of hydrocarbons containing 4 carbon atoms, rich in butenes;
- a gasoline cut 6 with a distillation range in the range 25°C to 220°C;
- a “middle distillates” cut 7 with a distillation range in the range 220°C to 360°C;
- a cut 8 termed a “slurry” which joins the fuel pool.

The gasoline cut 6, mixed with a hydrogen makeup 6b and/or a secondary source of olefins 6c, is sent to the gasoline selective hydrogenation unit 9 from which the effluent 10 is separated, in a distillation column 11, into a plurality of cuts:

- a purge 12 composed of light gases (hydrogen, cracking gas such as methane, ethane);
- a light gasoline cut 13 composed of C5 hydrocarbons up to an end point boiling at P<sub>f</sub>°C;
- a heavy gasoline cut 14 composed of hydrocarbons with a distillation range in the range P<sub>f</sub>°C to 220°C.

The value of the temperature P<sub>f</sub>, being the cut point between the light gasoline and the heavy gasoline, is in the range 50°C to 150°C, preferably in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C.

The light gasoline cut 13 is then sent as a mixture with the C4 cut 5 to a series of purification units 15 which produces the feed 16 for the oligomerization unit.

Optionally, the C3 cut 4 may be mixed with the light gasoline cut to be oligomerized.

At least two cuts are extracted from this oligomerization unit 17:

- a cut 18 termed the raffinate, which corresponds to unconverted olefins and to paraffins of the C3, 4, and C4, 5, feeds;
- a gasoline cut 19, which corresponds to the paraffins contained in the cut 13 as well as to a portion of the oligomerizates formed originating from the cuts 5 and 4 and 13;
- a middle distillates cut 20 corresponding to the heavy oligomerizates formed from cuts 4, 5, 13, with a distillation range of 150°C-360°C which is sent for hydrotreatment with a view to producing a gas oil to commercial specifications.

The heavy gasoline cut 14 may optionally be sent as a makeup with hydrogen 21b to a gasoline hydrodesulphurization unit 21.

## **EXAMPLES**

The examples below were designed to illustrate the various modes of operation of the process of the present invention, more particularly at the level of the oligomerization unit (OLG), and to demonstrate the importance of using a selective hydrogenation (SHU) upstream of said oligomerization unit.

The examples are combined as follows:

Example A (with SHU)/Example B (without SHU).

Example C (with SHU)/Example D (without SHU);

Example E (with SHU).

**Example A (in accordance with the invention)**

In this example, the light gasoline oligomerization unit (OLG) used an organic acid resin type catalyst (sulphonic resin).

The layout was as follows: selective hydrogenation (SHU), splitter (SPLIT), oligomerization (OLG) carried out on the C5/C6 recovered overhead from the splitter and fractionation to separate the residual 150-°C gasoline from the 150°C+ fraction sent to an existing conventional kerosene hydrotreatment.

The selective hydrogenation (SHU) was carried out at 160°C, at a pressure of 2.0 MPa, at an hourly space velocity of 3 h<sup>-1</sup>.

The H<sub>2</sub>/feed ratio, expressed in litres of hydrogen per litre of feed, was 5 L/L and the catalyst was the HR845 catalyst sold by Axens.

The light gasoline oligomerization unit (OLG) used an organic acid resin type catalyst (sulphonic resin).

It was a catalyst sold by Axens with the name TA801. It was used under the following conditions: fixed bed reactor containing 50 tonnes of catalyst, pressure fixed at 3 MPa, temperature increasing between 60°C and 160°C in order to maintain a constant production of oligomers between the start and end of the cycle. The cycle period was 2 months.

The properties of the feed and products are given in Table 1 below:

	<b>Total gasoline from FCC</b>	<b>Overhead splitter ex SHU PG+</b>	<b>Gasoline produced ex olig 150-</b>	<b>Kerosene after HDT, 150+</b>
Density	0.74	0.66	0.668	0.778
Total sulphur content, ppm	600	50	<10	<1
Nitrogen content, ppm	50	7		
Diolefins content % by wt	1.2	0.1	-	
Olefins content, % by wt	48	64	48.5	<1
RVP, kPa	58	110	90.	
RON	92	96.3	94.4	
Smoke point, mm				40
Crystal disappearance point				<-65°C
Flash point				45.5
Cloud point				<-48°C

**TABLE 1**

The material balance, based on the light gasoline described above, is given in Table 2 below. This example clearly shows the important of selective hydrogenation (SHU) on the performance.

<b><i>Feed, t/h</i></b>	
Total FCC gasoline	80
Light gasoline to oligomerization	25
<b><i>Products, t/h</i></b>	
Gasoline produced, 150-°C	17
Kerosene produced	8

**TABLE 2**



**Example B (in accordance with the prior art)**

This example, in accordance with the prior art, is intended to show the importance of introducing the selective hydrogenation unit (SHU) to the ex FCC gasoline. It should be compared with Example A above.

The layout was as follows: splitter (SPLIT), oligomerization (OLG) carried out on the C5/C6 recovered overhead from the splitter, and fractionation to separate the residual 150-°C gasoline from the heavy 150°C+ fraction sent to an existing conventional kerosene hydrotreatment.

Selective hydrogenation was not present, unlike the case with Example A.

The properties of the feeds are given in Table 3 below.

It will be noted that the feed for the oligomerization unit (OLG) was much richer in sulphur and dienes than in case A.

	<b>Total gasoline from FCC</b>	<b>Overhead splitter, no SHU</b>
Density	0.74	0.66
Total sulphur content, ppm	600	210
Nitrogen content, ppm	50	7
Diolefins content % by wt	1.2	1.0
Olefins content, % by wt	48	64
RVP, kPa	58	110
RON	92	96.3
Smoke point, mm		
Crystal disappearance point		
Flash point		
Cloud point		

**TABLE 3**

The oligomerization catalyst TA801 was used under the same conditions as in Example A. This time, the temperature at the start of the cycle was 100°C, and the cycle period was less than 1 month.

The distribution and quality of the products were the same as in Example A, in accordance with the invention.

**Example C (in accordance with the invention)**

In this example, the light gasoline oligomerization unit (OLG) used a catalyst based on amorphous aluminosilicate.

The layout was as follows: selective hydrogenation (SHU)/splitter (SPLIT) and elimination of nitrogen-containing compounds on 13X molecular sieve carried out on the C5/C6 recovered overhead from the splitter, then oligomerization (OLG) on silica-alumina and fractionation to separate the residual 150-°C gasoline from the heavy 150°C+ fraction sent to an existing hydrotreatment unit.

The selective hydrogenation was carried out under the same conditions as in Example A.

The splitter was regulated to obtain the overhead cut indicated in the table below, with a reduced quantity of impurities. The nitrogen-containing compounds were captured by using a fixed bed operating at 30°C and containing a molecular sieve (NaX zeolite) until a residual nitrogen content of less than 1 ppm was obtained.

The light gasoline oligomerization unit used a catalyst constituted by silica-alumina. It was a commercial catalyst sold by Axens with the name IP811.

It was used under the following conditions: fixed bed reactor containing 50 tonnes of catalyst, pressure fixed at 6 MPa, temperature increasing between 120°C and 250°C between the start and end of the cycle, to keep the oligomer production constant.

The cycle period was 3 months.

The properties of the feeds and products are given in Table 4 below.

	Total gasoline from FCC	Overhead splitter ex SHU PG+	Gasoline produced, ex oligo	Kerosene after HDT
Density	0.74	0.655	0.66	0.783
Total sulphur content, ppm S	600	15	10	<1
Nitrogen content, ppm N	50	5		
Diolenfins content % by wt	1.2	0.05		
Olefinfins content, % by wt	48	65	29	<1
RVP, kPa	58	115	110	
RON	92	96.5	92.5	
Smoke point, mm				35
Crystal disappearance point				<-70°C
Flash point				43.5
Cloud point				<-58°C

**TABLE 4**

The material balance based on the light gasoline is given in Table 5 below.

This example clearly shows the importance of the selective hydrogenation (SHU) on performance.

<b>Feed, t/h</b>	
Total FCC gasoline	86
Light gasoline	25
<b>Products, t/h</b>	
Gasoline produced, 150-°C	14
Kerosene produced	11

**TABLE 5**

**Example D (in accordance with the prior art)**

In this case, the layout was as follows: splitter (SPLIT) and oligomerization carried out on the C5/C6 recovered overhead from the splitter and fractionation to separate the residual 150-°C gasoline from the heavy 150°C+ fraction sent to an existing hydrotreatment unit.

Selective hydrogenation did not exist, unlike in Example C.

The properties of the feeds are given in Table 6 below.

It will be noted that the feed for the oligomerization unit was much richer in sulphur and in dienes than in case C.

The oligomerization catalyst IP811 was used under the same conditions as for Example C.

The temperature at the start of the cycle this time was 210°C, and the cycle period was 20 days.

The distribution and quality of the products were the same as in Example C in accordance with the invention.

	<b>Total gasoline from FCC</b>	<b>Overhead splitter no SHU</b>
Density	0.74	0.655
Total sulphur content, ppm	1200	180
Nitrogen content, ppm	50	5
Diolefins content, % by wt	1.5	1.0
Olefins content, % by wt	48	65
RVP, kPa	58	115
RON	92	96.5

**TABLE 6**

**Example E (in accordance with the invention)**

In this example, the light gasoline oligomerization unit (OLG) used a catalyst based on zeolite.

The layout was as follows: selective hydrogenation (SHU), splitter (SPLIT) and elimination of nitrogen-containing compounds on 13X molecular sieve, carried out on the C5/C6 recovered overhead from the splitter, then oligomerization (OLG) over zeolite and fractionation to separate the residual 150-°C gasoline from the heavy 150°C+ fraction sent to an existing hydrotreatment unit, HDT, to produce a high quality diesel.

The selective hydrogenation (SHU) was carried out under the same conditions as in Example A.

The splitter was regulated to obtain the overhead cut indicated in the table below, with a reduced impurities content, as in Example C.

The nitrogen-containing compounds were captured by using a fixed bed containing molecular sieve (NaX zeolite), until the residual nitrogen content was less than 1 ppm.

The light gasoline oligomerization unit used a catalyst based on commercial ZSM-5 zeolite.

It was used under the following conditions: fixed bed reactor containing 40 tonnes of catalyst, pressure fixed at 6 MPa, temperature increasing between 200°C and 330°C between the start and end of the cycle, to keep the oligomer production constant.

The cycle period was 60 days.

The properties of the feeds and products are given in Table 7 below:

	<b>Total gasoline from FCC</b>	<b>Overhead splitter ex SHU PG+</b>	<b>Gasoline produced 150-</b>	<b>Diesel after HDT 150 +</b>
Density	0.74	0.655	0.695	0.797
Total sulphur content, ppm	1200	15	10	<1
Nitrogen content, ppm	50	5		<1
Diolefins content, % by wt	1.5	0.05		
Olefins content, % by wt	48	65	26	<1
RVP, kPa	58	115	105	
RON	92	96.5	90	
Crystal disappearance point				<-50°C
Flash point				65
Cloud point				<-48°C
Motor cetane number				50

**TABLE 7**

The material balance is given in Table 8 below:

<b>Feed, t/h</b>	
Total FCC gasoline	86
Light gasoline	25
<b>Products, t/h</b>	
Gasoline produced, 160-°C	13
Diesel produced	12

**TABLE 8**

## CLAIMS

1. A process for converting a heavy hydrocarbon feed having great flexibility for the production of propylene, gasoline and middle distillate, carrying out the following steps when the process operates in maxi propylene mode:
  - a) a step for catalytic cracking (FCC) of the heavy cut, producing a C5-220°C gasoline cut when the FCC is orientated towards the production of gasoline and C5-150°C when the FCC is orientated towards the production of middle distillate;
  - b) a step for selective hydrogenation (SHU) of the gasoline cut obtained from the catalytic cracking unit (FCC), operating under the following conditions: a pressure in the range 0.5 to 5 MPa, a temperature in the range 80°C to 220°C, with a liquid hourly space velocity (LHSV) in the range  $1 \text{ h}^{-1}$  to  $10 \text{ h}^{-1}$ , the liquid hourly space velocity being expressed in litres of feed per litre of catalyst per hour (L/L.h);
  - c) a step for separating the gasoline obtained from step b) by distillation (SPLIT) in order to separate two cuts: a light C5-Pf gasoline cut and a heavy Pf-220°C gasoline cut, the temperature Pf, being the boundary between light gasoline and heavy gasoline, being in the range 50°C to 150°C, preferably in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C;
  - d) a step for purification (PUR) of the light C5-Pf gasoline obtained from step c) which is intended to reduce the nitrogen to less than 1 ppm by weight, preferably less than 0.2 ppm;
  - e) a step for oligomerization (OLG) of the light C5-Pf gasoline obtained from the purification step (PUR), the operating conditions for said oligomerization step (OLG) being as follows:

- temperature in the range 60°C to 350°C, preferably in the range 100°C to 300°C, and still more preferably in the range 120°C to 250°C;
  - pressure in the range 1 to 10 MPa (1 MPa = 10<sup>6</sup> Pascal), preferably in the range 2 to 8 MPa, and more preferably in the range 3 to 6 MPa;
  - catalysts based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate, or organic acid resin, or zeolites. Preferably, the catalysts are based on silica-alumina or on amorphous aluminosilicate or organic acid resin, more preferably of the sulphonic resin type;
- f) a step for separating the oligomers obtained from step e) in order to release at least two cuts:
- a C5-150°C gasoline cut;
  - a 150°C+ distillate cut;
- the process operating in maxi propylene mode being characterized in that the C5-150°C gasoline cut and the 150°C+ distillate cut obtained from the oligomer separation step are recycled to the FCC.
2. A process for converting a heavy hydrocarbon feed having great flexibility for the production of middle distillate, gasoline and propylene, carrying out the following steps when the process operates in maxi gasoline mode:
- a) a step for catalytic cracking (FCC) of the heavy cut, producing a C5-220°C gasoline cut when the FCC is orientated towards the production of gasoline and C5-150°C when the FCC is orientated towards the production of middle distillate;
- b) a step for selective hydrogenation (SHU) of the gasoline cut obtained from the catalytic cracking unit (FCC), operating under the following conditions: a pressure in the range 0.5 to 5 MPa, a temperature in the range 80°C to 220°C, with a liquid hourly

space velocity (LHSV) in the range  $1 \text{ h}^{-1}$  to  $10 \text{ h}^{-1}$ , the liquid hourly space velocity being expressed in litres of feed per litre of catalyst per hour (L/L.h);

c) a step for separating the gasoline obtained from step b) by distillation (SPLIT) in order to separate two cuts: a light C5-Pf gasoline cut and a heavy Pf-150°C or Pf-220°C gasoline cut, the temperature Pf, being the boundary between light gasoline and heavy gasoline, being in the range 50°C to 150°C, preferably in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C;

d) a step for purification (PUR) of the light C5-Pf gasoline obtained from step c) which is intended to reduce the nitrogen to less than 1 ppm by weight, preferably less than 0.2 ppm;

e) a step for oligomerization (OLG) of the light C5-Pf gasoline obtained from the purification step (PUR), operating under the following conditions:

- temperature in the range 60°C to 350°C, preferably in the range 100°C to 300°C, and still more preferably in the range 120°C to 250°C;
- pressure in the range 1 to 10 MPa ( $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pascal}$ ), preferably in the range 2 to 8 MPa, and more preferably in the range 3 to 6 MPa;
- catalysts based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate, or organic acid resin, or crystalline zeolites, preferably, the catalysts are based on silica-alumina or on amorphous aluminosilicate or organic acid resin, more preferably of the sulphonic resin type;

f) a step for separating oligomers obtained from step e) in order to release at least two cuts:

- a C5-150°C gasoline cut;
- a 150°C+ distillate cut;



the process operating in maxi gasoline mode being characterized in that the 150°C-360°C distillate cut obtained from the oligomer separation step after the oligomerization step (OLG) is recycled to the FCC.

3. A process for converting a heavy hydrocarbon feed having great flexibility for the production of middle distillate, gasoline and propylene, carrying out the following steps when the process operates in maxi distillate mode:
  - a) a step for catalytic cracking (FCC) of the heavy cut, producing a C5-220°C gasoline cut when the FCC is orientated towards the production of gasoline and C5-150°C when the FCC is orientated towards the production of middle distillate;
  - b) a step for selective hydrogenation (SHU) of the gasoline cut obtained from the catalytic cracking unit (FCC), operating under the following conditions: a pressure in the range 0.5 to 5 MPa, a temperature in the range 80°C to 220°C, with a liquid hourly space velocity (LHSV) in the range 1 h<sup>-1</sup> to 10 h<sup>-1</sup>, the liquid hourly space velocity being expressed in litres of feed per litre of catalyst per hour (L/L.h);
  - c) a step for separating the gasoline obtained from step b) by distillation (SPLIT) in order to separate two cuts: a light C5-Pf gasoline cut and a heavy Pf-150°C or Pf-220°C gasoline cut, the temperature Pf, being the boundary between light gasoline and heavy gasoline, being in the range 50°C to 150°C, preferably in the range 50°C to 100°C, and more preferably in the range 50°C to 80°C;
  - d) a step for purification (PUR) of the light C5-Pf gasoline obtained from step c) which is intended to reduce the nitrogen to less than 1 ppm by weight, preferably less than 0.2 ppm;

e) a step for oligomerization (OLG) of the light C5-Pf gasoline obtained from the purification step (PUR), the operating conditions for said oligomerization step (OLG) being as follows:

- temperature in the range 100°C to 400°C, preferably in the range 150°C to 350°C;
- pressure in the range 1 to 10 MPa, preferably in the range 2 to 8 MPa, and more preferably in the range 3 to 6 MPa;
- catalyst based on silica-alumina or amorphous aluminosilicate or crystalline zeolite preferably selected from the following zeolites: ferrierite, chabazite, Y and US-Y zeolites, ZSM-5, ZSM-12, NU-86, mordenite, ZSM-22, NU-10, ZBM-30, ZSM-11, ZSM-57, ZSM-35, IZM-2, ITQ-6 and IM-5, SAPO, used alone or as a mixture;

f) a step for separating the oligomers obtained from step e) in order to release at least two cuts:

- a C5-150°C gasoline cut;
- a 150°C+ distillate cut;

the process operating in maxi distillate mode being characterized in that the light IP-150°C cut is recycled to the FCC.

4. A process for converting a heavy hydrocarbon feed having a high flexibility for the production of middle distillate, gasoline and propylene according to claim 3, in which the catalyst for the oligomerization unit is selected from the group constituted by ferrierite, ZSM-5, mordenite and ZSM-22 zeolites, used alone or as a mixture; highly preferably, the zeolite used is ZSM-5.

5. A process for converting a heavy hydrocarbon feed having a high flexibility for the production of middle distillate, gasoline and propylene according to claims 1, 2 or 3, in which the purification unit (PUR) located upstream of the oligomerization unit (OLG) uses a prior wash with water followed by adsorption onto adsorbents such as aluminas, silica-aluminas or molecular sieves, these latter preferably being based on NaX or NaY type zeolites.

## 1. Abstract

The present invention describes a process for converting a heavy feed which is flexible for the production of propylene, gasoline and middle distillate.

The process uses a catalytic cracking unit and a unit for the oligomerization of C4 to C9 olefins. The process of the invention includes selective hydrogenation of the unrefined gasoline cut obtained from the catalytic cracking unit and separation between a light gasoline cut and a heavy gasoline cut, the light gasoline being directed to the oligomerization unit.

## 2. Representative Drawing

Figure 1

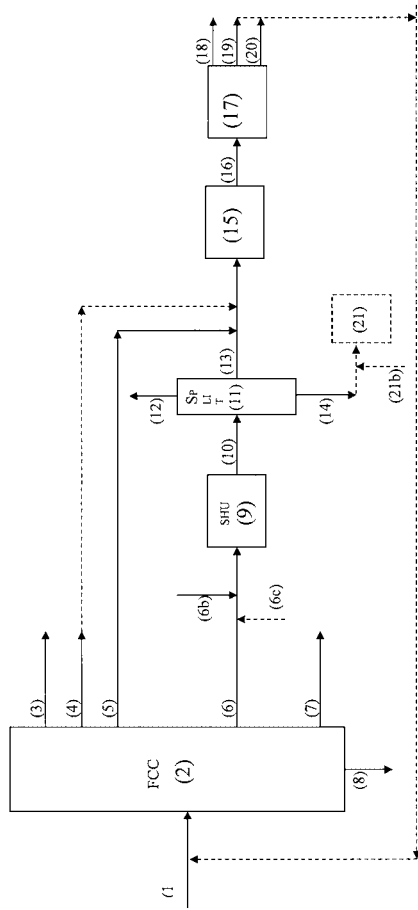


FIGURE 1