

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 002 853 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**24.05.2000 Bulletin 2000/21**

(51) Int Cl.7: **C10G 65/16**

(21) Numéro de dépôt: **99402792.8**

(22) Date de dépôt: **09.11.1999**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **18.11.1998 FR 9814480**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
92500 Rueil Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Didillon, Blaise**  
**92500 Rueil Malmaison (FR)**
- **Uzio, Denis**  
**78160 Marly Le Roi (FR)**
- **Nocca, Jean-Luc**  
**92500 Rueil Malmaison (FR)**
- **Cosyns, Jean**  
**78580 Maule (FR)**

(54) **Procédé de production d'essences à faible teneur en soufre**

(57) Procédé de production d'essence à faible teneur en soufre, dans lequel ledit procédé comprend : une séparation d'une essence contenant du soufre en une fraction légère et une fraction lourde, une hydrodé-

sulfuration de l'essence légère sur un catalyseur à base de nickel, une hydrodésulfuration de la fraction lourde sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb, et le mélange des fractions désulfurées.

**EP 1 002 853 A1**

**Description**

**[0001]** La présente invention concerne un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre, de réduire les teneurs en soufre total et en mercaptans de ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution sensible du rendement en essence, et en minimisant la diminution de l'indice d'octane.

**Art antérieur :**

**[0002]** La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue leur concentration en oléfines et/ou en aromatiques (surtout le benzène) et en soufre (dont les mercaptans). Ainsi, les essences de craquage catalytique présentent des teneurs en oléfines élevées, et le soufre présent dans les essences reformulées est notamment imputable, à près de 90%, à l'essence de craquage catalytique (FCC, « Fluid Catalytic Cracking » ou craquage catalytique en lit fluidisé). La désulfuration (l'hydrodésulfuration) des essences et principalement des essences de FCC est donc d'une importance évidente.

**[0003]** L'hydrotraitement (hydrodésulfuration) de la charge envoyée au craquage catalytique conduit à des essences contenant typiquement 100 ppm de soufre. Les unités d'hydrotraitement de charges de craquage catalytique opèrent cependant dans des conditions sévères de température et de pression, ce qui suppose un effort d'investissement important. De plus, la totalité de la charge doit être désulfurée, ce qui entraîne le traitement de volumes de charge très importants.

**[0004]** L'hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des essences de craquage catalytique, lorsqu'il est réalisé dans des conditions classiques connues de l'homme du métier permet de réduire la teneur en soufre de la coupe. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane de la coupe, en raison de la saturation de l'ensemble des oléfines au cours de l'hydrotraitement.

**[0005]** La séparation de l'essence légère et de l'essence lourde avant hydrotraitement a déjà été revendiquée dans le brevet US-A- 4 397 739. Dans ce brevet, il est revendiqué un procédé de hydrodésulfuration des essences comprenant un fractionnement de l'essence en une fraction légère et une fraction lourde et la hydrodésulfuration spécifique de la fraction lourde.

**[0006]** D'autre part, dans le brevet US-A- 4 131 537 il est enseigné qu'il est intéressant de fractionner l'essence en plusieurs coupes, de préférence trois, en fonction de leur point d'ébullition, et de les désulfurer dans des conditions qui peuvent être différentes. Il est indiqué dans ce brevet que le plus grand bénéfice est obtenu lorsque l'on fractionne l'essence en trois coupes et que lorsque la coupe présentant des points d'ébullition intermédiaires est traitée dans des conditions douces.

**[0007]** La demande de brevet EP-A- 0 725 126 décrit un procédé de hydrodésulfuration d'une essence de craquage dans lequel l'essence est séparée en une pluralité de fractions comprenant au moins une première fraction riche en composés faciles à désulfurer et une seconde fraction riche en composés difficiles à désulfurer. Avant d'effectuer cette séparation, il faut au préalable déterminer la distribution des produits soufrés au moyen d'analyses. Ces analyses sont nécessaires pour sélectionner l'appareillage et les conditions de séparation.

**[0008]** Dans cette demande il est ainsi indiqué qu'une fraction légère d'essence de craquage voit sa teneur en oléfine et son indice d'octane chuter de manière importante lorsque qu'elle est désulfurée sans être fractionnée. Par contre, le fractionnement de ladite fraction légère en 7 à 20 fractions suivi d'analyses des teneurs en soufre et en oléfines de ces fractions permet de déterminer la ou les fractions les plus riches en composés soufrés qui sont ensuite désulfurées simultanément ou séparément et mélangées aux autres fractions désulfurées ou non. Une telle procédure est complexe et doit être reproduite à chaque changement de la composition de l'essence à traiter.

**[0009]** Il est par ailleurs intéressant de noter que les composés dits "faciles" à désulfurer sont notamment, selon les indications de la demande de brevet EP-A- 0 725 126, le benzothiophène et le méthylbenzothiophène dont les points d'ébullitions sont respectivement de 220°C et 244°C. Ces composés se retrouvent par conséquent dans la coupe dite « à point d'ébullition élevé » du brevet US-A- 4 131 537, coupe qui nécessite selon ce brevet les traitements les plus sévères pour être désulfurée.

**[0010]** Il a également été proposé, dans le brevet US-A- 5 290 427, des procédés d'hydrotraitement des essences consistant à fractionner l'essence, puis à désulfurer les fractions et convertir les fractions désulfurées sur une zéolithe ZSM-5, afin de compenser par une isomérisation la perte d'octane enregistrée.

**[0011]** Le brevet US-A- 5 318 690 propose un procédé avec un fractionnement de l'essence et un adoucissement de la fraction légère, tandis que la fraction lourde est désulfurée, puis convertie sur ZSM-5 et désulfurée à nouveau dans des conditions douces. Cette technique est basée sur une séparation de l'essence brute de façon à obtenir une coupe légère pratiquement dépourvue de composés soufrés autres que les mercaptans. Ceci permet de traiter ladite coupe uniquement au moyen d'un adoucissement qui enlève les mercaptans.

**[0012]** De ce fait, la coupe lourde contient une quantité relativement importante d'oléfines qui sont en partie saturées

lors de l'hydrotraitement. Pour compenser la chute de l'indice d'octane liée à l'hydrogénation des oléfines, le brevet préconise un craquage sur zéolithe ZSM-5 qui produit des oléfines, mais au détriment du rendement. De plus, ces oléfines peuvent se recombinaison avec l'H<sub>2</sub>S présent dans le milieu pour reformer des mercaptans. Il est alors nécessaire d'effectuer un adoucissement ou une hydrodésulfuration supplémentaire.

## Résumé de l'invention :

**[0013]** La présente invention concerne un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre, de réduire les teneurs en soufre total et en mercaptans de ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution sensible du rendement en essence, et en minimisant la diminution de l'indice d'octane.

**[0014]** Le procédé selon l'invention est un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre, à partir d'une coupe essence contenant du soufre. Le procédé selon l'invention comprend une séparation de ladite essence en une fraction légère et une fraction lourde, une hydrodésulfuration de l'essence légère sur un catalyseur à base de nickel, une hydrodésulfuration de la fraction lourde sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb, et le mélange des fractions désulfurées.

**[0015]** La charge du procédé selon l'invention est une coupe essence contenant du soufre, de préférence une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique, dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone (C5) jusqu'à environ 220°C. Le point final de la coupe essence dépend de la raffinerie dont elle est issue et des contraintes du marché, mais reste généralement dans les limites indiquées ci-avant.

**[0016]** Le procédé selon l'invention comprend une séparation de l'essence en deux fractions : une fraction légère (également appelée ci-après coupe légère ou essence légère) dont le point final est généralement inférieur ou égal à environ 160°C, de préférence inférieur à 140°C et de manière plus préférée inférieur à 120°C, une fraction lourde (également appelée ci-après coupe lourde ou essence lourde) qui est constitué par la fraction lourde complémentaire de l'essence légère.

**[0017]** D'une façon générale, le point de coupe est choisi de façon à maximiser la teneur en oléfines dans la coupe légère. Cette teneur peut être aisément déterminée, par exemple au moyen de la détermination de l'indice de brome, généralement disponible sur le site.

**[0018]** L'hydrodésulfuration (également appelée hydrotraitement) de l'essence légère est effectuée sur un catalyseur à base de nickel décrit dans une demande de brevet déposée simultanément, et l'hydrodésulfuration de la fraction lourde sur un catalyseur d'hydrotraitement (hydrodésulfuration) conventionnel comprenant un métal du groupe VIII et un métal du groupe VIb.

**[0019]** Les coupes légères et lourdes ainsi désulfurées sont ensuite mélangées. L'effluent obtenu peut éventuellement être strippé, afin d'éliminer l'H<sub>2</sub>S produit lors de la hydrodésulfuration.

**[0020]** Il est également possible, et préféré notamment lorsque l'essence à désulfurer contient des polyoléfines (diènes), de réaliser une hydrogénation sélective de l'essence avant fractionnement.

## Description détaillée l'invention :

**[0021]** Il a été observé de manière inattendue que l'association de ce fractionnement simple d'une essence avec une hydrodésulfuration sur catalyseur à base de Nickel de la fraction légère et une hydrodésulfuration sur un catalyseur conventionnel de la fraction lourde, permet d'obtenir, après mélange des fractions désulfurées, une essence désulfurée ne présentant pas de diminution importante de la teneur en oléfine ou de l'indice d'octane.

**[0022]** Les espèces soufrées contenues dans les charges traitées par le procédé de l'invention peuvent être des mercaptans ou des composés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes ou les alkyl-thiophènes, ou des composés plus lourds, comme par exemple le benzothiophène. Ces composés hétérocycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés soufrés sont par conséquent éliminés par un hydrotraitement, qui conduit à leur décomposition en hydrocarbures et H<sub>2</sub>S.

**[0023]** Dans la fraction légère on peut retrouver les composés soufrés dont les points d'ébullition sont inférieurs à 160°C voire inférieurs à 140°C et de préférence inférieurs à 120°C. Parmi ceux-ci, on peut citer le méthane-thiol (Peb = 6°C), l'éthane-thiol (Peb = 35°C), le propane-thiol (Peb = 68°C), le thiophène (Peb = 84°C), le thiacyclobutane (Peb = 95°C), le pentane-thiol (Peb = 99°C), le 2-méthylthiophène (Peb = 113°C), le 3-méthylthiophène (Peb = 115°C), le thiacyclopentane (Peb = 121°C), le 2-méthylthiacyclopentane (Peb = 133°C), le 2-éthylthiophène (Peb = 134°C), le 3-éthylthiophène (Peb = 136°C), le 2-5 diméthylthiophène (Peb = 137°C), le 3-méthylthiacyclopentane (Peb = 139°C), le 2,4-diméthylthiophène (Peb = 141°C), le 2,3-diméthylthiophène (Peb = 142°C), le 2,5-diméthylthiacyclopentane (Peb = 142°C), le 3,3-diméthylthiacyclopentane (Peb = 145°C), le 3,4-diméthylthiophène (Peb = 145°C), le 2,3-diméthylthiacyclopentane (Peb = 148°C), le 2-isopropyl thiophène (Peb = 153°C), le 3-isopropylthiophène (Peb = 157°C) et

le 3-éthyl-2-méthylthiophène (Peb = 157°C).

**[0024]** La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée au FCC, ainsi que du point final de la coupe. Les fractions légères ont naturellement une teneur en soufre plus faible que les coupes plus lourdes.

**[0025]** Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.

**[0026]** Les étapes du procédé selon l'invention sont décrites plus en détail ci après.

#### - Hydrogénation des diènes :

**[0027]** L'hydrogénation des diènes est une étape facultative mais avantageuse, qui permet d'éliminer, avant hydro-désulfuration, la presque totalité des diènes présents dans la coupe essence contenant du soufre à traiter. Elle se déroule généralement en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel, et un support. On emploiera par exemple un catalyseur contenant 1 à 20 % en poids de nickel déposé sur un support inerte, tel que par exemple de l'alumine, de la silice, de la silice-alumine ou un support contenant au moins 50 % d'alumine. Ce catalyseur opère sous une pression de 0,4 à 5 MPa, à une température de 50 à 250 °C, avec une vitesse spatiale horaire du liquide de 1 à 10 h<sup>-1</sup>. Un autre métal peut être associé pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène.

**[0028]** Il peut être particulièrement avantageux, surtout lorsqu'on traite des coupes dont le point d'ébullition est inférieur à 160 °C, d'opérer dans des conditions telles qu'un adoucissement au moins partiel de l'essence soit obtenu, c'est-à-dire une certaine réduction de la teneur en mercaptans. Pour ce faire, on peut utiliser la procédure décrite dans la demande de brevet FR-A-2 753 717, qui utilise un catalyseur à base de palladium.

**[0029]** Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera le plus généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfinés. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur de préférence à lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre environ 50 et environ 250 °C, et de préférence entre 80 et 200 °C, et de manière plus préférée entre 160 et 190 °C.

**[0030]** La pression est suffisante pour maintenir plus de 80 %, et de préférence plus de 95 % en poids de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre 0,4 et 5 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa. La pression est avantageusement comprise entre 1 et 4 MPa. La vitesse spatiale est comprise entre environ 1 et environ 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 4 et 10 h<sup>-1</sup>.

**[0031]** La fraction légère de la coupe essence de craquage catalytique peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfinés. Après hydrogénation, la teneur en dioléfinés est généralement réduite à moins de 3000 ppm, voire moins de 2500 ppm et de manière plus préférée moins de 1500 ppm. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après hydrogénation sélective peut même si nécessaire être réduite à moins de 250 ppm.

**[0032]** Selon une réalisation de l'invention, l'étape d'hydrogénation des diènes se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

#### - Séparation de l'essence légère et de l'essence lourde :

**[0033]** Cette étape consiste à fractionner l'essence en deux fractions, une fraction légère, également appelée essence légère, et une fraction lourde également appelée essence lourde. Le point de coupe entre ces deux essences correspond au point d'ébullition final (également appelé point final) de l'essence légère, et au point d'ébullition initial (également appelé point initial) de l'essence lourde. Il se situe à une température généralement inférieure à 160°C en terme de point d'ébullition, de préférence inférieure à 140°C, et de façon encore préférée inférieure à 120°C.

**[0034]** L'essence légère présente donc un point final (point de coupe entre la fraction légère et la fraction lourde) généralement supérieur ou égal à environ 160°C, de préférence supérieur à 140°C et de manière plus préférée supérieur à 120°C.

**[0035]** L'essence lourde correspond à la fraction lourde complémentaire de l'essence légère. Elle présente un point initial généralement supérieur ou égal à environ 160°C, de préférence supérieur à 140°C et de manière plus préférée supérieur à 120°C.

**[0036]** Cette séparation peut être réalisée au moyen de toutes techniques connues de l'homme du métier, telles que par exemple la distillation ou l'adsorption.

**- Hydrodésulfuration de la fraction légère :**

**[0037]** Le point final de la coupe essence légère dépend bien sûr de la raffinerie, mais reste dans les limites indiquées ci-avant. La charge est de préférence une essence légère issue de la séparation d'une essence de craquage catalytique.

**[0038]** Les catalyseurs qui conviennent sont des catalyseurs à base de nickel de préférence supporté.

**[0039]** La teneur en nickel du catalyseur utilisé selon l'invention est généralement comprise entre environ 1 et environ 80 % poids, de préférence entre 5 et 70 % poids et, de façon encore plus préférée, entre 10 et 50 % poids. De façon préférée, le catalyseur est généralement mis en forme, de préférence sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles, ou de trilobes. Le nickel peut être incorporé au catalyseur sur le support préformé, il peut également être mélangé avec le support avant l'étape de mise en forme. Le nickel est généralement introduit sous forme d'un sel précurseur, généralement soluble dans l'eau, tel que par exemple le nitrate de nickel. Ce mode d'introduction n'est pas spécifique de l'invention. Tout autre mode d'introduction connu de l'homme du métier convient à l'invention.

**[0040]** Les supports des catalyseurs utilisés dans le procédé de l'invention sont généralement des solides poreux choisis parmi les oxydes réfractaires, tels que par exemple, les alumines, les silices et les silices-alumines, la magnésie, ainsi que l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc, ces derniers oxydes pouvant être utilisés seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine. De préférence, les supports sont des alumines de transition ou des silices dont la surface spécifique est comprise en 25 et 350 m<sup>2</sup>/g. Les supports choisis parmi les composés naturels (par exemple kieselguhr ou kaolin) peuvent aussi convenir comme supports pour les catalyseurs du procédé selon l'invention.

**[0041]** Après introduction du nickel et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée sur un mélange contenant déjà le nickel), le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit à une oxydation, puis à une réduction, soit à une réduction directe, soit à une calcination uniquement. L'étape de calcination est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 et 450 °C, sous un débit d'air. L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du nickel en métal. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température au moins égale à 300 °C. La réduction peut aussi être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

**[0042]** Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. Ceci présente l'avantage de limiter au maximum les risques d'hydrogénation des composés insaturés tels que les oléfines ou les composés aromatiques pendant la phase de démarrage. L'introduction du soufre peut intervenir entre différentes étapes d'activation. De préférence, aucune étape d'oxydation n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré est introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis sulfuré par passage d'une charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H<sub>2</sub>S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

**[0043]** D'une façon préférée, le composé soufré est ajouté sur le catalyseur *ex situ*. Par exemple, après l'étape de calcination, un composé soufré peut être introduit sur le catalyseur en présence éventuellement d'un autre composé. Le catalyseur est ensuite séché, puis transféré dans le réacteur servant à mettre en oeuvre le procédé de l'invention. Dans ce réacteur, le catalyseur est alors traité sous hydrogène afin de transformer au moins une partie du nickel en sulfure. Une procédure qui convient particulièrement à l'invention est celle décrite dans les brevets FR-B- 2 708 596 et FR-B- 2 708 597.

**[0044]** Après sulfuration, la teneur en soufre du catalyseur est en général comprise entre 0,5 et 25 % poids, de préférence entre 4 et 20 % poids.

**[0045]** L'hydrodésulfuration de la fraction légère de l'essence a pour but, en utilisant le catalyseur décrit ci-avant, de convertir en H<sub>2</sub>S les composés soufrés de la coupe, de façon à obtenir un effluent, qui après mélange avec l'essence lourde désulfurée répondra aux spécifications désirées en terme de teneur en composés soufrés. La coupe légère produite possède le même intervalle de distillation et un indice d'octane un peu plus faible, du fait de la saturation partielle, mais inévitable, des oléfines.

**[0046]** Les conditions opératoires du réacteur d'hydrotraitement selon la présente invention doivent être ajustées de manière à atteindre le niveau de hydrodésulfuration désiré, et afin de minimiser la perte en octane résultant de la saturation des oléfines. Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention permet généralement de convertir au plus 70 % des oléfines, de préférence au plus 60-65 % des oléfines, et plus préférentiellement moins de 20 % des oléfines (les dioléfines étant totalement ou pratiquement totalement hydrogénées). Avec le catalyseur du procédé selon l'invention, il est ainsi possible d'atteindre des taux de hydrodésulfuration élevés tout en limitant la perte en oléfines et par conséquent la diminution de l'indice d'octane.

**[0047]** L'hydrodésulfuration de la fraction légère est effectuée en présence d'hydrogène, avec le catalyseur à base

de nickel à une température comprise entre environ 160 °C et environ 420 °C, sous une pression faible à modérée, généralement comprise entre environ 0,5 et environ 8 MPa. La vitesse spatiale du liquide est comprise entre environ 0,5 et environ 10 h<sup>-1</sup> (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 1 et 8 h<sup>-1</sup>. Le rapport H<sub>2</sub>/HC est ajusté en fonction des taux d'hydrodésulfuration désirés dans la gamme comprise entre

environ 100 et environ 600 litres par litres.

**[0048]** De préférence la température est comprise entre 200 °C et 400 °C, et de manière très préférée entre 290 °C et 350 °C. De préférence la pression est comprise entre 1 et 3 MPa.

#### - Hydrodésulfuration de la fraction lourde :

**[0049]** La fraction correspondant à l'essence lourde est soumise à un hydrotraitement (hydrodésulfuration) conventionnel réalisé sur un catalyseur d'hydrotraitement conventionnel afin de convertir en H<sub>2</sub>S les composés soufrés de la coupe, et de façon à obtenir un effluent, après mélange avec l'essence légère désulfurée, qui répond aux spécifications désirées en terme de teneur en composés soufrés.

**[0050]** La fraction lourde ainsi désulfurée présente le même intervalle de distillation et un indice d'octane un peu plus faible qu'avant hydrotraitement, du fait de la saturation totale des oléfines. Cette perte d'octane est limitée car la fraction lourde (l'essence lourde) présente une teneur en oléfines généralement inférieure à 20 % poids et de préférence inférieure à 10% poids.

**[0051]** Les conditions opératoires du réacteur d'hydrotraitement selon la présente invention doivent être ajustées pour atteindre le niveau de désulfuration désiré. On convertit généralement au moins 90 % des composés soufrés présents dans l'essence lourde en H<sub>2</sub>S.

**[0052]** La fraction lourde est soumise à un hydrotraitement, en présence d'hydrogène, avec un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb, à une température comprise entre environ 160 °C et environ 420 °C, sous une pression généralement comprise entre environ 0,5 et environ 8 MPa.

**[0053]** La vitesse spatiale du liquide est comprise entre environ 0,5 et environ 10 h<sup>-1</sup> (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 1 et 6 h<sup>-1</sup>. Le rapport H<sub>2</sub>/HC est ajusté en fonction des taux de désulfuration désirés dans la gamme de 100 à 600 litres par litre et préférentiellement de 300 à 600 litres par litre.

**[0054]** De préférence la température est comprise entre 200 °C et 300 °C. De préférence la pression est comprise entre 2 et 4 MPa.

**[0055]** Pour réaliser la réaction d'hydrotraitement de l'essence lourde selon le procédé de l'invention, on utilise en général au moins un catalyseur conventionnel d'hydrodésulfuration, comprenant au moins un métal du groupe VIII (métaux des groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification, c'est-à-dire le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium ou le platine) et/ou au moins un métal du groupe VIb (métaux du groupe 6 de la nouvelle classification, c'est-à-dire le chrome, le molybdène ou le tungstène), sur un support approprié. Le métal du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est généralement le nickel ou le cobalt, et le métal du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est généralement le molybdène ou le tungstène. Des combinaisons telles que nickel-molybdène ou cobalt-molybdène sont préférées. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux, tel que par exemple une alumine, une silice-alumine ou d'autres solides poreux, tels que par exemple de la magnésie, de la silice ou de l'oxyde de titane, seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine.

#### - Mise en oeuvre du procédé selon l'invention :

**[0056]** Le procédé selon l'invention tel qu'il est décrit plus haut peut être par exemple mis en oeuvre dans une configuration qui comprend, dans un premier temps, la séparation, par exemple une distillation, de l'essence en deux fractions :

- une fraction légère, dont les points initial et final sont par exemple de 20 °C et 160 °C respectivement, et qui renferme la plus grande partie des oléfines et une partie des composés soufrés,
- une fraction lourde, dont le point initial est par exemple supérieur à 160 °C, et qui renferme les composés soufrés les plus lourds et, comme composés insaturés, peu d'oléfines mais principalement des composés aromatiques.

**[0057]** Chacune des deux fractions est alors soumise à une hydrodésulfuration, dans les conditions décrites plus haut, afin d'éliminer quasi totalement le soufre de la fraction lourde et d'éliminer une partie du soufre présent dans la fraction légère, en se limitant de préférence à atteindre de la teneur en soufre nécessaire pour que le produit obtenu par le mélange des deux coupes hydrodésulfurées présente une teneur en soufre correspondant aux spécifications recherchées.

**[0058]** Une autre possibilité consiste à placer les zones réactionnelles où s'effectuent les réactions d'hydrodésulfuration des fractions légères et lourde de l'essence à l'extérieur de la zone de distillation, mais d'utiliser en tant que

charge des zones réactionnelles d'hydrodésulfuration des fractions liquides prélevées sur des plateaux de la zone de distillation, avec recyclage des effluents désulfurés vers ladite zone de distillation, à un ou des niveaux situés au-dessus ou au-dessous, de préférence au voisinage, des niveaux de prélèvement.

**[0059]** Il est également possible de mettre en oeuvre une autre configuration, dans laquelle les catalyseurs d'hydrotraitement visant à traiter les fractions légères et lourdes de l'essence sont placés directement dans la zone de distillation permettant la séparation de la fraction légère de la fraction lourde.

**[0060]** Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

**[0061]** Le tableau 1 présente les caractéristiques de la charge (essences de craquage catalytique) traitées par le procédé selon l'invention. Les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les charges et effluents sont les suivantes :

- chromatographie en phase gaz (CPG) pour les constituants hydrocarbonés ;
- méthode NF M 07022/ASTM D 3227 pour les mercaptans ;
- méthode NF M 07052 pour le soufre total ;
- méthode NF EN 25164/M 07026-2/ISO 5164/ASTM D 2699 pour l'indice d'octane recherche ;
- méthode NF EN 25163/M 07026-1/ISO 5163/ASTM D 2700 pour l'indice d'octane moteur.

Tableau 1 :

Caractéristiques de la charge utilisée.	
	Charge
Densité	0,75
Point initial (°C)	80°C
Point final (°C)	240°C
teneur en oléfines (% vol.)	25
S total (ppm)	4500
S ex mercaptans (ppm)	0
RON	95
MON	82
(RON + MON)/2	88.5

#### Exemple 1 (comparatif): hydrodésulfuration de l'essence non fractionnée.

**[0062]** 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, sont placés dans le réacteur de hydrodésulfuration. Le catalyseur est d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

**[0063]** Les conditions opératoires de hydrodésulfuration sont les suivantes : T = 270 °C, VVH=4h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/HC=125 l/l, P=2,7 MPa. Dans ces conditions, l'effluent après désulfuration a les caractéristiques décrites dans le tableau 2.

Tableau 2 :

Comparaison des caractéristiques de la charge et de l'effluent désulfuré.		
	Charge	Effluent
S total (ppm)	4500	315
S ex mercaptans (ppm)	0	150
Oléfines (% vol.)	25	8
MON	82	76
RON	95	85
(RON + MON)/2	88.5	80.5
Perte en octane	--	8
% HDS*		93.1

\*% HDS désigne le taux d'hydrodésulfuration

## EP 1 002 853 A1

Tableau 2 : (suite)

Comparaison des caractéristiques de la charge et de l'effluent désulfuré.		
	Charge	Effluent
% HDO**		68

\*\* % HDO désigne le taux d'hydrogénation des oléfines

### Exemple 2 (selon l'invention): hydrosulfuration de l'essence fractionnée.

**[0064]** L'essence dont les caractéristiques sont décrites au tableau 1 est fractionnée en deux coupes, l'une présentant un point final de 110°C (coupe légère) l'autre un point initial de 110°C (coupe lourde). Les caractéristiques des essences distillées et le rendement de chaque coupe est décrit dans le tableau 3.

Tableau 3 :

Caractéristiques des essences distillées et rendement de chaque coupe			
	Charge	Essence légère	Essence lourde
Volume (%)		45	55
S total (ppm)	4500	1600	6900
S ex mercaptans (ppm)	0	0	0
Oléfines (% vol.)	25	46	7.5
Point initial (°C)	80	80	110
Point final (°C)	240	110	240

**[0065]** La fraction lourde de l'essence est soumise à une hydrosulfuration sur un catalyseur d'hydrotraitement conventionnel en réacteur tubulaire isotherme. 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, sont placés dans le réacteur de hydrosulfuration. Le catalyseur est tout d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

**[0066]** Les conditions opératoires de l'hydrosulfuration sont les suivantes : T = 280 °C, VVH = 4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/HC = 125 l/l, P=2,7 MPa. Dans ces conditions, l'effluent après hydrosulfuration présente une teneur en soufre inférieure à 1 ppm et une teneur en oléfine inférieure 1 % vol.

**[0067]** La fraction légère de l'essence est soumise à un hydrotraitement sur un catalyseur à base de nickel, en réacteur tubulaire isotherme. Le catalyseur est préparé comme suit.

**[0068]** Il est préparé à partir d'une alumine de transition de 140 m<sup>2</sup>/g se présentant sous forme de billes de 2 mm de diamètre. Le volume poreux est de 1 ml/g de support. 1 kilogramme de support est imprégné par 1 litre de solution de nitrate de nickel. Le catalyseur est ensuite séché à 120°C et calciné sous courant d'air à 400°C pendant une heure. La teneur en nickel du catalyseur est de 20 % poids. Le catalyseur (100 ml) est ensuite sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge contenant de 4% de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

**[0069]** L'hydrosulfuration de l'essence légère est alors réalisée. La température est de 280°C, le débit de charge est de 200 ml/heure. Le rapport H<sub>2</sub>/charge exprimé en litre d'hydrogène par litre de charge est de 400, la pression opératoire est de 2,7 MPa.

**[0070]** Dans ces conditions, l'analyse de l'effluent liquide conduit aux résultats présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 :

Hydrosulfuration de l'essence légère sur catalyseur au Nickel		
	Essence légère	Essence légère désulfurée
S total (ppm)	1600	700
S ex mercaptans (ppm)	0	20
Oléfines (% vol.)	46	43
Point initial (°C)	80	80
Point final (°C)	110	110

**[0071]** L'essence légère et l'essence lourde désulfurées séparément sont alors mélangées. Le produit obtenu pré-



sente les caractéristiques suivantes :

Tableau 6 :

Caractéristiques du mélange essence légère - essence lourde après hydrodésulfurations		
	Charge	Essence désulfurée
S total (ppm)	4500	315
S ex mercaptans (ppm)	0	9
Oléfines (% vol.)	25	19.5
MON	82	81.2
RON	95	92
(RON + MON)/2	88.5	86.6
Perte en octane	--	1.9
% HDS*		93.1
% HDO**		22

\*% HDS désigne le taux d'hydrodésulfuration

\*\* % HDO désigne le taux d'hydrogénation des oléfines

### Exemple 3 (comparatif): hydrodésulfuration de l'essence fractionnée au moyen d'un catalyseur cobalt-molybdène.

**[0072]** L'essence dont les caractéristiques sont décrites au tableau 1 est fractionnée en deux coupes, l'une présentant un point final de 110°C (coupe légère) l'autre un point initial de 110°C (coupe lourde). Les caractéristiques des essences distillées et le rendement de chaque coupe sont décrits dans le tableau 3 de l'exemple 2.

**[0073]** La fraction lourde de l'essence est soumise à une hydrodésulfuration sur un catalyseur d'hydrotraitement conventionnel en réacteur tubulaire isotherme. 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, sont placés dans le réacteur de hydrodésulfuration. Le catalyseur est tout d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

**[0074]** Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : T = 280 °C, VVH = 4h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/HC=125 l/l, P = 2,7 MPa. Dans ces conditions, l'effluent après hydrodésulfuration présente une teneur en soufre inférieure à 1 ppm et une teneur en oléfine inférieure 1 % vol.

**[0075]** La fraction légère de l'essence est soumise à une hydrodésulfuration sur le catalyseur HR306C® en réacteur tubulaire isotherme. Le catalyseur est tout d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

**[0076]** L'hydrodésulfuration de l'essence légère est alors réalisée dans les conditions suivantes : T = 220 °C, VVH = 4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/HC = 400 l/l, P=2,7 MPa.

**[0077]** Dans ces conditions, l'analyse de l'effluent liquide conduit aux résultats présentés dans le tableau 7.

Tableau 7 :

Hydrodésulfuration de l'essence légère sur catalyseur HR 306C®		
	Essence légère	Essence légère désulfurée
S total (ppm)	1600	700
S ex mercaptans (ppm)	0	250
Oléfines (% vol.)	46	36
Point initial (°C)	80	80
Point final (°C)	110	110

**[0078]** L'essence légère et l'essence lourde désulfurées séparément sont alors mélangées. Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

Tableau 8 :

Caractéristiques du mélange essence légère - essence lourde après hydrodésulfurations		
	Charge	Essence désulfurée
S total (ppm)	4500	315
S ex mercaptans (ppm)	0	113
Oléfines (% vol.)	25	16
MON	82	78.6
RON	95	88.6
(RON + MON)/2	88.5	83.6
Perte en octane	--	4.9
% HDS*		93.1
% HDO**		36

\*% HDS désigne le taux d'hydrodésulfuration

\*\* % HDO désigne le taux d'hydrogénation des oléfines

## Revendications

1. Procédé de production d'essence à faible teneur en soufre, dans lequel ledit procédé comprend :

- une séparation d'une essence contenant du soufre en une fraction légère et une fraction lourde, le point de coupe étant choisi de façon à maximiser la teneur en oléfines dans la coupe légère,
- une hydrodésulfuration de la fraction légère sur un catalyseur à base de nickel,
- une hydrodésulfuration de la fraction lourde sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb, et
- le mélange des fractions désulfurées.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'essence contenant du soufre est issue d'un procédé de craquage catalytique.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur utilisé pour l'hydrodésulfuration de la fraction lourde comprend également un métal du groupe VIb.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le métal du groupe VIb est le molybdène ou le tungstène et le métal du groupe VIII est le nickel ou le cobalt.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on effectue, avant la séparation, une hydrogénation des diènes présents dans la coupe essence contenant du soufre.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le point de coupe entre la fraction légère et la fraction lourde se situe à une température inférieure à 160°C.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fraction lourde présente une teneur en oléfine inférieure à 20% poids.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'hydrodésulfuration de la fraction légère et l'hydrodésulfuration de la fraction lourde sont effectuées en présence d'hydrogène, à une température comprise entre 160°C et 420°C, sous une pression comprise entre environ 0,5 et environ 8 MPa, avec une vitesse spatiale du liquide comprise entre environ 0,5 et environ 10 h<sup>-1</sup> et un rapport H<sub>2</sub>/HC compris entre environ 100 et environ 600 litres par litre.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la séparation est effectuée dans une colonne de distillation et dans lequel les charges des réacteurs d'hydrodésulfurations sont prélevées à deux niveaux différents de ladite colonne et les effluents desdits réacteurs sont renvoyés dans ladite colonne.

- 10.** Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la séparation est effectuée dans une colonne de distillation et dans lequel les catalyseurs d'hydrosulfuration sont placés à l'intérieur de ladite colonne.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 2792

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,X	EP 0 725 126 A (MITSUBISHI OIL CO) 7 août 1996 (1996-08-07) * colonne 4, ligne 23-37; revendications 1-11 *	1-4,6-8	C10G65/16
Y	----	5	
D,A	US 4 131 537 A (WINTER WILLIAM E ET AL) 26 décembre 1978 (1978-12-26) ----		
A	DE 10 30 952 B (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 28 mai 1958 (1958-05-28) * le document en entier *	1-4,6-8	
Y	BE 647 626 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS) 31 août 1964 (1964-08-31) * le document en entier *	5	
A	WO 94 22980 A (MOBIL OIL CORP) 13 octobre 1994 (1994-10-13) * le document en entier *	1-10	
A	EP 0 781 830 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 2 juillet 1997 (1997-07-02) * le document en entier *	9	
A	WO 96 18704 A (CHEMICAL RES & LICENSIN) 20 juin 1996 (1996-06-20) * le document en entier *	10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>20 janvier 2000</b>	Examineur <b>Michiels, P</b>
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

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

EP 99 40 2792

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.

20-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0725126 A	07-08-1996	JP 8209154 A CA 2168720 A SG 52231 A	13-08-1996 04-08-1996 28-09-1998
US 4131537 A	26-12-1978	DE 2843347 A GB 2004910 A,B JP 54088903 A	12-04-1979 11-04-1979 14-07-1979
DE 1030952 B		AUCUN	
BE 647626 A	31-08-1964	US 3133013 A	12-05-1964
WO 9422980 A	13-10-1994	US 5360532 A AU 6354094 A	01-11-1994 24-10-1994
EP 0781830 A	02-07-1997	FR 2743080 A CA 2194084 A JP 9188882 A US 5817227 A	04-07-1997 28-06-1997 22-07-1997 06-10-1998
WO 9618704 A	20-06-1996	AU 4516896 A CA 2204909 A EP 0826021 A JP 10512603 T	03-07-1996 20-06-1996 04-03-1998 02-12-1998

EPO FORM P0460

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