



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 346 009 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
01.12.2004 Bulletin 2004/49

(21) Numéro de dépôt: **01994923.9**

(22) Date de dépôt: **20.12.2001**

(51) Int Cl.7: **C10G 27/12**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2001/004090

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/053683 (11.07.2002 Gazette 2002/28)

(54) **PROCEDE DE DESULFURATION D'HYDROCARBURES CHARGES EN DERIVES
THIOPHENIQUES**

VERFAHREN ZUR ENTSCHEWELUNG VON THIOPHENDERIVATE ENTHALTENDEN
KOHLENWASSERSTOFFEN

METHOD FOR DESULPHURISING HYDROCARBONS CONTAINING THIOPHENE DERIVATIVES

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorité: **28.12.2000 FR 0017196**

(43) Date de publication de la demande:
24.09.2003 Bulletin 2003/39

(73) Titulaire: **TotalFinaElf France
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:
• **DA SILVA, Pedro
F-69700 CHASSAGNY (FR)**
• **PAYEN, Edmond
F-59144 Jenlain (FR)**
• **CARRIAT, Jean-Yves
B-1170 Bruxelles (BE)**

• **BISSON, Marc
F-76700 Gainneville (FR)**

(74) Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre
Cabinet Jolly
54, rue de Clichy
75009 Paris (FR)**

(56) Documents cités:
**WO-A-00/47696 WO-A-01/48119
US-A- 3 565 793 US-A- 4 051 014**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

EP 1 346 009 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de désulfuration d'hydrocarbures, en particulier de désulfuration des bases de carburants pour les gazoles, les kérosènes et les essences. Il concerne en particulier la désulfuration des bases de carburants chargées en composés dibenzothiophéniques.

[0002] La présence de soufre dans les carburants constitue un problème considéré aujourd'hui comme majeur pour l'environnement. En effet, par combustion, le soufre est converti en divers oxydes de soufre, qui peuvent se transformer en acides contribuant ainsi à la formation de pluies acides.

[0003] Généralement, les raffineries utilisent des procédés d'hydrodésulfuration catalytique pour abaisser la teneur en soufre des carburants.

[0004] Ainsi, les gazoles issus directement de la distillation sont hydrotraités entre 300 et 400 °C, sous une pression d'hydrogène variant entre 30 et 100 bars (30 à 100.10⁵Pa), en présence d'un catalyseur disposé en lit fixe et constitué de sulfures de métaux des groupes VIb et VIII déposés sur alumine, par exemple des sulfures de cobalt et de molybdène ou des sulfures de nickel et de molybdène. Compte tenu des conditions opératoires et de la consommation d'hydrogène, ces procédés peuvent être coûteux en investissement et en fonctionnement, en particulier si l'on cherche à produire des carburants à très basse teneur en soufre. Ainsi, pour désulfurer un carburant contenant initialement 1 % en poids de soufre, jusqu'à une teneur en soufre comprise entre 0,05 et 0,005 % en poids, la taille du réacteur peut être multipliée par 4 et la quantité d'hydrogène nécessaire à la réaction doit être augmentée d'environ 20%. Il est particulièrement difficile, par de tels procédés, d'éliminer des traces de soufre, surtout si le soufre appartient à des molécules réfractaires comme le dibenzothiophène alkylé en position 4, ou 6.

[0005] Dans certains pays comme la Suède, les Etats Unis, notamment en Californie, et d'autres, la teneur en soufre total des gazoles est déjà limitée à 0,005 % en poids. Cette limitation pourrait se généraliser à terme dans les pays de l'OCDE. Pour l'Europe, cet objectif de 0,005 % en poids de soufre totale devrait être atteint en 2005.

[0006] Contrairement aux gazoles, les essences ne proviennent pas seulement de la distillation directe du pétrole brut, ces essences étant alors faiblement soufrées, mais peuvent également être obtenues par plusieurs procédés tels que le réformage des naphtas, l'isomérisation des naphtas légers, l'alkylation des butane ou propane produisant l'isooctane, la méthylation de l'isobutène et le craquage catalytique des distillats sous vide ou des résidus atmosphériques. En particulier, le craquage catalytique fournit entre 20 et 60 % en poids de l'essence finale. Or ces essences contiennent jusqu'à 0,1% en poids de soufre. Il est donc courant de désulfurer les essences issues du craquage catalytique par des procédés semblables à ceux décrits pour l'hydrodésulfuration des gazoles, pour lesquels les conditions opératoires sont plus sévères en pression d'hydrogène, vitesse spatiale et température. Ces procédés, bien que coûteux, ne permettent pourtant pas d'atteindre de façon classique des teneurs en soufre total, dans ces essences de craquage, comprises entre 0,005 et 0,03 % en poids. Bien que, pour réduire cette teneur en soufre, les raffineurs aient imaginé d'ajouter au catalyseur de craquage des additifs décomposant les composés soufrés se formant au cours du procédé, notamment des mercaptans et des sulfures, ces additifs n'ont qu'un effet limité, voire nul, sur les dérivés benzothiophéniques, même lorsque les mercaptans et les sulfures ont été éliminés avant craquage.

[0007] Dans le cas des essences de craquage catalytique génératrices de soufre dans les essences, l'hydrodésulfuration est non seulement inefficace vis-à-vis des composés thiophéniques, mais elle est aussi destructrice vis-à-vis de l'indice d'octane de l'essence. En effet, au cours de la réaction d'hydrodésulfuration, il y a hydrogénation partielle des oléfines contenues dans ces essences de craquage, leur disparition se traduisant par une baisse de l'indice d'octane de l'essence et donc une détérioration de la qualité de l'essence. Pour compenser cette perte, il est possible d'introduire d'autres constituants pour améliorer cet indice ou de retraiter l'essence en elle-même pour augmenter cet indice. L'ajout d'additif ou le retraitement en vue d'améliorer la qualité de l'essence grève d'autant son prix de revient, et il est donc avantageux de disposer d'un procédé de traitement permettant d'éliminer directement les composés soufrés réfractaires, comme les dérivés benzothiophéniques, en limitant l'utilisation d'hydrogène.

[0008] Des procédés d'oxydation sélective des composés soufrés font partie des procédés de traitement susceptibles d'atteindre ce but. Parmi les méthodes et procédés développés pour réduire la quantité de soufre présent dans les carburants sous forme de dérivés du thiophène, l'oxydation par des peroxydes organiques, des hydroperoxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène et des peracides organiques, a été envisagée soit sans catalyseur, soit par catalyse homogène en présence de catalyseurs à base de composés organométalliques ou d'oxydes métalliques en phase aqueuse (voir US 3 668 117, US 3 565 793, EP 0 565 324 et les publications de T.A. KOCH, K.R. KRAUSE, L. EMANZER, H. MEHDIZADEH, J.M. ODOM, S.K. SENGUPTA, New J. Chem., 1996, 20, 163-173 et de F.M. COLLINS, A.R. LUCY, C. SHARP, J. of Molecular Catalysis A : Chemical 117 (1997) 397-403).

[0009] Pour les procédés mettant en oeuvre des catalyseurs métalliques à base de molybdène et de tungstène en présence de peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (catalyse hétérogène), on opère à des températures supérieures à 60 °C et il y a surconsommation de peroxyde d'hydrogène, une partie de cet oxydant étant décomposée par le catalyseur utilisé. Les peracides utilisés, oxydants très puissants, obtenus par réaction de peroxyde d'hydrogène et d'un acide carboxylique tel que l'acide formique ou l'acide acétique, sont généralement moins efficaces que le peroxyde

d'hydrogène et moins sélectifs vis-à-vis des composés soufrés et peuvent oxyder notamment les oléfines.

[0010] D'autres procédés d'oxydésulfuration en milieu organique ont été proposés : ils consistent à mettre en contact sous forme de poudre des oxydes métalliques ou à former des composés métalliques comportant des groupements peroxy en solutions aqueuses ou organiques avec les hydrocarbures contenant ces composés soufrés réfractaires, en présence ou non de peroxydes organiques ou aqueux, ceux-ci étant introduits avec un solvant type alcool ou dans l'eau (voir US 3 816 301, US 4 956 578, US 5 958 224).

[0011] Un autre procédé, décrit dans le brevet US 3 945 914, consiste à produire une matière hydrocarbonée désulfurée en trois étapes de traitement. La première étape consiste à oxyder au moins partiellement les composés soufrés par mise en contact avec des peroxydes, en présence de catalyseurs métalliques contenant des métaux du groupe comprenant le titane, le zirconium, le molybdène, le tungstène, le vanadium, le tantale, le chrome et leurs mélanges, sous forme liquide ou solide éventuellement supportée, les supports n'étant pas essentiels pour la réaction. La deuxième étape consiste à mettre en contact la matière hydrocarbonée contenant ces composés oxydés avec un autre composant métallique, oxyde ou peroxyde métallique (métaux du groupe comprenant le nickel, le molybdène, le cobalt, le tungstène, le fer, le zinc, le vanadium, le cuivre, le manganèse, le mercure et leurs mélanges), à une température variant de 250 à 730°C, sous pression d'hydrogène. La troisième étape consiste à récupérer la matière hydrocarbonée désulfurée.

[0012] Dans toutes ces méthodes et procédés, on transforme les dérivés du thiophène en leur forme sulfonée et/ou sulfonique. Cependant, pour certains de ces composés, même si on travaille à forte température, la réaction est relativement lente et la conversion totale n'est pas atteinte en moins d'une heure, sinon en utilisant de très fortes concentrations d'oxydant, souvent très supérieures aux quantités nécessaires à l'oxydation des dérivés soufrés. Dans d'autres cas, il est possible de travailler en plusieurs étapes, mais qui sont coûteuses en temps et en suivi d'unité.

[0013] La présente invention vise donc à proposer un procédé de désulfuration des hydrocarbures, notamment de ceux utilisés comme bases de carburants contenant des dérivés thiophéniques, sans diminution de l'indice du nombre d'octane ou du nombre de cétane, parfois même avec augmentation de ces indices. Elle concerne particulièrement le traitement de finition des gazoles hydrotraités, des kérosènes et des essences de craquage catalytique, fortement concentrés en dérivés thiophéniques réfractaires aux hydrogénations.

[0014] L'invention vise en outre à proposer un tel procédé qui permette d'atteindre des niveaux d'oxydation identiques, sinon supérieurs, aux procédés connus, tout en limitant les temps de réaction et de séparation des composés soufrés oxydés des hydrocarbures désulfurés.

[0015] La présente invention a donc pour objet un procédé de désulfuration sélective des composés thiophéniques contenus dans les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut, raffinés ou non, consistant à oxyder les atomes de soufre thiophénique en sulfones en présence d'un agent oxydant et d'un catalyseur, et à séparer les composés sulfonés obtenus des dits hydrocarbures, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins une première étape d'oxydation/adsorption par catalyse hétérogène des composés soufrés, en milieu organique, à une température d'au moins 40°C, en présence d'un oxydant organique de la famille des peroxydes et des peracides et en présence d'un catalyseur de surface spécifique supérieure à 100 m²/g et de porosité variant de 0,2 à 4 ml/g, et une deuxième étape de régénération du catalyseur usé, l'étape de régénération succédant toujours à l'étape d'oxydation/adsorption.

[0016] Dans le cadre de la présente invention, on entend par dérivés du thiophène les composés benzothiophéniques, polybenzothiophéniques et leurs dérivés alkylés, parmi lesquels les alkyldibenzothiophènes, particulièrement réfractaires aux procédés de conversion usuellement utilisés par les raffineurs.

[0017] Le procédé selon l'invention présente l'avantage, d'une part, d'assurer à pression atmosphérique une oxydation de la totalité du soufre contenu dans les hydrocarbures et plus sélectivement une conversion des dérivés thiophéniques en sulfones, et cela dans le cadre d'un procédé industriel simple, et, d'autre part, d'adsorber simultanément ces composés sulfoxydés sur le catalyseur. En effet, la séparation des hydrocarbures de la majeure partie des sulfones et sulfoxydes formés est immédiate, ces dernières se retrouvant sous forme solide déposés sur le catalyseur ou sous forme de dépôt filtrable par des moyens connus en soi, dans les hydrocarbures traités. Ce catalyseur, sur lequel ont été absorbés ces composés sulfoxydés, constitue le "catalyseur usé". On peut extraire les sulfones éventuellement dissous dans les hydrocarbures traités. Par ailleurs, cette oxydation/adsorption n'a aucun effet sur les oléfines, ce qui ne modifie pas, dans les essences de craquage catalytique, l'indice d'octane, ni la teneur en composés aromatiques non soufrés. Le procédé d'oxydation selon l'invention améliore en outre le nombre de cétane des gazoles.

[0018] Sans être limité par une théorie, il est apparu que plus la surface spécifique du catalyseur est importante, plus celui-ci est actif longtemps. De plus, les composés de type sulfones et sulfoxydes ayant un caractère fortement polaire, ils sont maintenus en surface de catalyseur, probablement au niveau des sites acides du Lewis du catalyseur. De même, plus la taille des pores est importante, moins les pores du catalyseur risquent de se boucher rapidement, et plus la longévité du catalyseur au cours du cycle d'oxydation est assurée. Pour la présente invention, il s'agit de sélectionner le catalyseur qui présente le meilleur compromis en surface spécifique et en taille des pores pour obtenir une activité suffisante et cela le plus longtemps possible pour être le plus efficace en oxydation/adsorption.

[0019] Lorsque le procédé est mis en oeuvre en continu de façon intermittente, les étapes d'oxydation/adsorption

et de régénération peuvent être réalisées dans un même réacteur ou simultanément dans des réacteurs disposés en parallèle et fonctionnant alternativement pour l'une ou l'autre des étapes en lit fixe, ou encore dans au moins deux réacteurs à lit mobile raccordés l'un à l'autre par le lit catalytique, l'un étant dédié à l'oxydation/ adsorption, l'autre à la régénération.

[0020] En lit fixe, le premier réacteur contenant un lit fixe de catalyseur reçoit les flux d'hydrocarbures et d'oxydant et le second reçoit, pour la régénération du catalyseur, des effluents liquides, par exemple un solvant de lavage, ou des effluents gazeux oxydants, comme l'air ou un mélange air/N₂, la température du lit catalytique étant relevée. Ces réacteurs changent de fonction, lorsque l'efficacité du catalyseur dans le réacteur d'oxydation/adsorption n'est plus suffisante en oxydation et/ ou adsorption.

[0021] En lit mobile, les hydrocarbures sont amenés dans le premier réacteur où a lieu l'oxydation, le catalyseur étant progressivement poussé vers le deuxième réacteur, où il est régénéré avant d'être renvoyé dans le réacteur d'oxydation/adsorption. Les réacteurs à lits mobiles, bien connus notamment dans le domaine du réformage, peuvent être utilisés dans ce dispositif. Dans ce mode de réalisation, on utilise un troisième réacteur, disposé entre les deux premiers réacteurs et permettant d'éliminer les hydrocarbures du catalyseur usagé avant de le laver ou d'effectuer la combustion des composés sulfones et sulfoxydes piégés.

[0022] Les catalyseurs utilisés selon la présente invention sont choisis parmi les supports du groupe constitué par les silices, les alumines, les zircons, les aluminosilicates amorphes ou cristallins, les aluminophosphates, les solides mésoporeux siliciques et silicoaluminés, les charbons actifs et les argiles, ces supports étant utilisés seuls ou en mélange. Dans les catalyseurs de l'invention, ces supports peuvent être utilisés avantageusement comme supports de métaux du groupe constitué par le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le fer, le manganèse, le cérium et le tungstène, ces métaux sous forme d'oxydes pouvant être introduits dans le réseau du support ou déposés en surface du support. En effet, on a constaté un effet synergique du métal avec le support, c'est-à-dire une augmentation inattendue de l'activité du catalyseur au regard de l'oxydation des composés thiophéniques et, parallèlement, une augmentation du piégeage des composés sulfones et sulfoxydes dans les pores du catalyseur, sans qu'aucun d'eux soit désorbé ultérieurement.

[0023] Dans le procédé selon l'invention, le catalyseur contient de 0 à 30% en poids de métal sous forme d'oxyde sur au moins un support. De préférence, le catalyseur contient de 0 à 20% de métal sous forme d'oxyde.

[0024] Parmi les supports constitués d'oxydes réfractaires on préfère les alumines gamma, les silices, les solides mésoporeux siliciques et silicoaluminés.

[0025] Parmi les catalyseurs supportés, on préfère les catalyseurs contenant du tungstène ou du titane sous forme d'oxyde déposé sur un support ou introduit dans le réseau, ce support étant choisi parmi les silices, les alumines et les aluminosilicates, seuls ou en mélange.

[0026] Dans un mode préféré de mise en oeuvre du procédé, le rapport molaire oxydant/ soufre total contenu dans les hydrocarbures est compris entre 2 et 20, et de préférence entre 2 et 6.

[0027] Selon l'invention, les oxydants sont choisis parmi les composés de formule générale R₁OOR₂, dans laquelle R₁ et R₂ sont identiques ou différents, choisis parmi l'hydrogène, les groupements alkyle linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et les groupements aryle ou alkylaryle dont le motif aryle est éventuellement substitué par des groupements alkyle, R₁ et R₂ ne pouvant être simultanément l'hydrogène.

[0028] Dans un mode préféré, l'oxydant de formule R₁OOR₂ est choisi dans le groupe constitué par le tertibutyl hydroperoxyde et le ditertibutylperoxyde.

[0029] D'autres oxydants de l'invention, les peracides de formule R₃COOOH, sont choisis tels que R₃ est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 30 atomes de carbone. Ils sont choisis de préférence dans le groupe constitué par l'acide peracétique, l'acide performique et l'acide perbenzoïque.

[0030] Dans le procédé de l'invention, l'étape de régénération du catalyseur consiste à éliminer par lavage ou par combustion les dépôts formés,

[0031] Pour le lavage, on utilise un solvant de préférence polaire du groupe constitué par l'eau, les alcanols linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, seuls ou en mélange avec de l'eau, les alkylnitriles comprenant de 1 à 6 atomes de carbone. L'eau, l'acétonitrile, le méthanol et leurs mélanges sont préférés.

[0032] Par combustion, le catalyseur est amené à une température d'au plus 800°C, de préférence à une température inférieure ou égale à 650°C, sous une pression variant de 10⁵Pa à 10⁰Pa, et de préférence de 10⁵ Pa à 2.10⁵Pa, en présence d'un gaz oxydant. On entend par gaz oxydant l'oxygène pur et tous les mélanges de gaz contenant de l'oxygène, notamment les mélanges d'oxygène et d'azote et l'air lui-même. La quantité d'oxygène dans l'azote est ajustée de façon à limiter la formation de vapeur d'eau, une quantité de vapeur d'eau trop importante ayant comme effet secondaire de modifier la structure des pores du catalyseur avec diminution de leur volume, notamment lorsqu'il contient comme support des aluminosilicates cristallins tels que les zéolithes ou les aluminophosphates. Cet ajustement permet en outre de contrôler les variations de température liées à l'exothermicité de la combustion.

[0033] Pour la mise en oeuvre du procédé défini ci-dessus, on peut utiliser un dispositif comprenant au moins un premier réacteur contenant un catalyseur d'oxydation et comportant des conduites d'arrivée des hydrocarbures et de

l'oxydant et une conduite de sortie des hydrocarbures désulfurés, et éventuellement un deuxième réacteur comprenant des conduites d'arrivée de solvant ou de gaz oxydant du catalyseur, en vue de régénérer celui-ci, et une conduite de sortie des gaz de combustion. Par gaz oxydant, on entend ici les mélanges oxygène/air, air/azote et oxygène/azote.

[0034] Lorsque le dispositif comprend deux réacteurs, les réacteurs peuvent fonctionner en lit fixe ou en lit mobile.

[0035] Un autre objet de l'invention est l'application du procédé défini ci-dessus au traitement spécifique de finition des essences issues du craquage catalytique ou encore au traitement des gazoles ayant été préalablement hydrotraités et des kérosènes, pour une meilleure économie du procédé.

[0036] L'invention va être décrite ci-après plus en détail en référence aux dessins annexés. Sur ces dessins :

La figure 1 est un schéma d'un dispositif à deux réacteurs fonctionnant alternativement en oxydation et en régénération du catalyseur ;

La figure 2 est un schéma d'un dispositif comprenant deux réacteurs à lit mobile, le premier correspondant à l'étape d'oxydation, le second à l'étape de régénération du catalyseur, une conduite de retour du catalyseur régénéré étant adjointe au système ;

Les figures 3-1 et 3-2 représentent des courbes illustrant la teneur en soufre total, en fonction du temps, des hydrocarbures traités selon l'invention dans l'Exemple III ci-après.

[0037] Le dispositif de la figure 1 comprend deux réacteurs 1 et 2 chargés avec un catalyseur disposé en lit fixe. Lorsque le réacteur 1 fonctionne en oxydation et que le réacteur 2 fonctionne en régénération, la conduite 3 amène au réacteur 1 la charge hydrocarbonée soufrée, dans laquelle a été introduit l'oxydant via la conduite 4, la vanne trois voies 6a et la conduite 8a. Le flux d'hydrocarbures désulfurés sort du réacteur 1 par la conduite 9a et rejoint la conduite 10a d'évacuation des hydrocarbures désulfurés via la vanne trois voies 7a.

[0038] Parallèlement, la conduite 5 amène au réacteur 2 soit un solvant approprié, soit un gaz oxydant, via la vanne trois voies 6b et la conduite 8b. Lorsque le réacteur fonctionne en combustion, la température du lit catalytique est maintenue à 500°C. Le solvant contenant les sulfones récupérés sur le catalyseur ou les gaz de combustion, SO₂, CO et CO₂ principalement, sont évacués via la conduite 9b, la vanne trois voies 7b et la conduite 11b dans la conduite 11a.

[0039] Lorsque la régénération du catalyseur est faite et que l'activité du catalyseur du réacteur 1 devient insuffisante, il y a permutation de la fonction des deux réacteurs. Ainsi, Le mélange hydrocarbures/oxydant emprunte la conduite 3a et la vanne 6b pour entrer dans le réacteur 2. Les hydrocarbures désulfurés sont évacués par la conduite 9b et sont dirigés vers la conduite d'évacuation 10a via la vanne 7b et la conduite 10b.

[0040] Parallèlement, le solvant ou le gaz oxydant arrivant par la conduite 5 est dirigé dans le réacteur 1 via la conduite 3a, la vanne 6a et la conduite 8a. Le solvant ou les gaz d'oxydation sont ramenés dans la conduite d'évacuation 11a via la conduite 9a et la vanne 7a.

[0041] Les vannes 6a, 6b, 7a et 7b peuvent être permutées selon un processus commun pour permettre la circulation des flux proposés.

[0042] On peut placer avantageusement sur l'une des conduites 9a ou 9b, ou encore 10a ou 10b, un filtre pour récupérer les sulfones solides formés au cours de l'oxydation, qui restent en suspension dans les hydrocarbures. On peut avantageusement rajouter sur ces mêmes conduites, en aval de ces filtres, des pièges à soufre équipés d'absorbants de type silice ou alumine activée, pour piéger les sulfones encore dissous dans les hydrocarbures traités.

[0043] Le dispositif de la figure 2 comprend deux réacteurs 20a et 20b, disposés en série, contenant chacun un lit mobile de catalyseur, le réacteur 20a fonctionnant en mode oxydation et le réacteur 20b fonctionnant en mode régénératif, et un dispositif de propulsion 30 permettant le retour du catalyseur du réacteur 20b au réacteur 20a.

[0044] Les hydrocarbures sont amenés par la conduite 40 dans le réacteur 20a, après avoir été dopés par l'oxydant via la conduite 50. Par exemple, le réacteur 20a peut être choisi parmi les réacteurs à entonnoirs, le lit mobile du catalyseur se mouvant par gravité vers la partie inférieure du réacteur. Ainsi, tandis que les hydrocarbures désulfurés sont évacués par la conduite 60, le catalyseur est poussé par gravité dans le réacteur 20b par la conduite 70. On introduit le solvant ou le gaz de combustion via la voie 80 dans le réacteur 20b. Pour effectuer la régénération par combustion, la température est augmentée et maintenue à 500°C. Le solvant chargé en sulfones ou les gaz de combustion sont évacués par la conduite 100.

[0045] Comme, généralement, ces lits mobiles fonctionnent de façon intermittente, le catalyseur ne se déplaçant pas en continu, il est avantageux de disposer sur le réacteur 20b une purge de solvant ou d'azote permettant l'élimination des hydrocarbures avant lavage, et/ou l'élimination des gaz de combustion par strippage à l'azote.

[0046] En sortie du réacteur 20b, le catalyseur régénéré est conduit via la conduite 110 vers le dispositif 30. Ce dispositif peut être un dispositif à propulsion par gaz sous pression ou une vis sans fin. Il ramène le catalyseur régénéré via la conduite 120 vers le réacteur 20a.

[0047] Dans certains modes de réalisation particuliers de ces réacteurs mobiles, les réacteurs 20a et 20b peuvent faire partie d'une même unité présentant deux étages séparés.

[0048] Les exemples ci-après visent à illustrer l'efficacité du procédé de l'invention, sans en limiter la portée.

EXEMPLE I

[0049] Le présent exemple vise à décrire l'efficacité du procédé selon l'invention au regard de l'élimination des dérivés du dibenzothiophène présents dans les bases pour carburants partiellement désulfurées.

[0050] Les échantillons de catalyseurs utilisés sont de deux types, les catalyseurs formés d'un seul support et ceux auxquels sont combinés un ou plusieurs métaux déposés par imprégnation. Le Tableau 1 ci-après donne les caractéristiques de surface spécifique et de porosité de chacun d'entre eux.

TABLEAU I

| Echantillon de catalyseur | Nature du support | Surface spécifique (m ² /g) | Taille des pores (Angströms) | Oxydes métalliques |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|--------------------|
| C ₁ | SiO ₂ | 160 | 252 | - |
| C ₂ | SiO ₂ | 140 | 300 | WO ₃ |
| C ₃ | Al ₂ O ₃ gamma | 245 | 104 | WO ₃ |
| C ₄ | Zéolithe bêta | 470 | 30 | TiO ₂ |
| C ₅ | Mésoporeux | 1000 | 85 | |
| C ₆ | Mésoporeux | 830 | 70 | MoO ₃ |
| C ₇ | Al ₂ O ₃ γ | 210 | 95 | WO ₃ |

[0051] Les catalyseurs C₂, C₃ et C₆, ont été obtenus par imprégnation par voie humide d'un sel métallique, respectivement le métatungstate d'ammonium et l'hexamolybdate d'ammonium, à une teneur de 140 mg de métal par gramme de support, puis séchés et enfin calcinés à une température de 500°C.

[0052] Le catalyseur C₄ a été obtenu par traitement d'une zéolithe bêta au titane du commerce selon la procédure décrite dans le brevet EP 0 842 114.

[0053] Pour tester l'activité de ces catalyseurs en oxydation en fonction du temps, on a introduit dans un micropilote de 150 ml 20 ml de catalyseur. On fait circuler sur le catalyseur une charge de distillats moyens après hydrotraitement, contenant 212 ppm de soufre résiduel réfractaire à l'hydrotraitement, dopée par 1800 ppm de tertibutyl hydroperoxyde (tBHP), à une vitesse spatiale horaire (VVH) de 1h⁻¹, sous pression atmosphérique, à une température de 70°C. Des échantillons sont prélevés régulièrement au cours de l'oxydation pour mesurer l'activité du catalyseur dans le temps. Un échantillon comparatif appelé T₁, correspondant à l'utilisation de catalyseur seul sans peroxyde, est également suivi.

[0054] Dans le Tableau II ci-dessous sont donnés les résultats d'efficacité de ces catalyseurs au cours du temps.

TABLEAU II

| Echantillon | Catalyseur | Soufre total (ppm) après différentes périodes de fonctionnement. | | | |
|----------------|----------------|------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|
| | | 2h | 4h | 5 h | 6h |
| T ₁ | C ₁ | 121 | 185 | 196 | 202 |
| X ₁ | Ci | 49 | 46 | 48 | 49 |
| X ₂ | C ₂ | 28 | 14 | 9 | 16 |
| X ₃ | C ₃ | 30 | 28 | 23 | 27 |
| X ₄ | C ₄ | 18 | 16 | 11 | 11 |
| X ₅ | C ₅ | 35 | 32 | 38 | 35 |
| X ₆ | C ₆ | 23 | 20 | 17 | 22 |
| X ₇ | C ₇ | 34 | 31 | 25 | 31 |

[0055] Au bout de deux heures de fonctionnement, ces résultats confirment que, hormis l'effet dû à la nature du catalyseur, plus la taille des pores du catalyseur et la surface spécifique sont élevées, plus la teneur en soufre des

hydrocarbures traités est basse. On constate en outre que l'activité du catalyseur augmente, lorsqu'il est constitué d'un oxyde métallique avec support. Par contre, au bout de 24 heures, quel que soit le catalyseur, on observe une légère augmentation de la teneur en soufre des hydrocarbures désulfurés, qui peut correspondre à un début de bouchage des pores du catalyseur, les sulfones et sulfoxydes s'y fixant.

[0056] Par ce procédé, il est clair que le choix d'un catalyseur pour le procédé de l'invention est le résultat d'un compromis entre la nature du catalyseur, sa surface spécifique et la taille des pores de celui-ci.

EXEMPLE II

[0057] Dans cet Exemple, on mesure l'efficacité du catalyseur en fonction de l'oxydation des composés.

[0058] On opère comme dans l'Exemple I, avec les catalyseurs C₁-C₆ et on suit la formation de sulfones et sulfoxydes par rapport aux composés dibenzothiophènes, notamment le benzothiophène (BT), le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6 diméthylidibenzothiophène (DMBT), par chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur spécifique de soufre (méthode SIEVERS).

[0059] Le Tableau III ci-après rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU III

| Catalyseur | Concentration oxydant (eqS) | % Oxydation en sulfone | | |
|----------------|-----------------------------|------------------------|-----|------|
| | | BT | DBT | DMBT |
| C ₁ | 3 | 80 | 78 | 81 |
| C ₂ | 3 | 90 | 95 | 93 |
| C ₃ | 3 | 88 | 92 | 89 |
| C ₄ | 3 | 96 | 99 | 95 |
| C ₅ | 3 | 85 | 87 | 88 |
| C ₆ | 3 | 92 | 94 | 93 |

[0060] Ces résultats montrent qu'il y a conversion d'au moins 80 % des dérivés thiophéniques réfractaires en sulfones, avec des catalyseurs constitués du seul support, et de plus de 90%, avec des catalyseurs constitués de supports et d'au moins un métal sous forme d'oxyde métallique inséré dans le réseau du support ou déposé sur le support.

Exemple III

[0061] Le présent exemple vise à montrer, parallèlement à l'oxydation, l'effet en fonction du temps de l'adsorption des composés sulfones et sulfoxydes sur les séquences oxydation/adsorption et régénération, et l'efficacité de l'opération de régénération par rapport à l'oxydation/ adsorption.

[0062] On opère avec le catalyseur C₃ dans les conditions opératoires décrites de l'exemple I sur un distillat moyen contenant 44 ppm de soufre après hydrotraitement, et en présence de 600 ppm de tBHP.

[0063] Les résultats de l'oxydation/adsorption sont donnés dans la figure 3-1, lorsque le catalyseur est frais. Après deux jours, la teneur en soufre total dans les hydrocarbures remonte sensiblement à la valeur initiale, en l'absence du traitement selon l'invention.

[0064] Les résultats de la figure 3-2 correspondent au suivi de la teneur en soufre de ces mêmes hydrocarbures lorsqu'on a utilisé ce même catalyseur C₃ régénéré par combustion. Les résultats obtenus sur un catalyseur frais sont quasi-identiques à ceux obtenus sur ce même catalyseur régénéré.

[0065] Ces deux courbes montrent l'intérêt du procédé de l'invention qui propose un fonctionnement alternatif du même catalyseur en oxydation/adsorption ou en régénération, le temps de l'oxydation/adsorption devant naturellement être adapté au taux de soufre.

Revendications

1. Procédé de désulfuration sélective des dérivés thiophéniques contenus dans les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut, raffinés ou non, consistant à oxyder les atomes de soufre thiophénique en sulfones en présence d'un agent oxydant et à séparer les composés sulfonés des dits hydrocarbures, ce procédé étant ca-

caractérisé en ce qu'il comprend au moins une première étape d'oxydation/adsorption par catalyse hétérogène des composés soufrés, en milieu organique, à une température d'au moins 40°C, en présence d'un oxydant organique de la famille des peroxydes et des peracides et en présence d'un catalyseur de surface spécifique supérieure à 100 m²/g et de porosité variant de 0,2 à 4ml/g, et une seconde étape de régénération du catalyseur utilisé, l'étape de régénération succédant toujours à l'étape d'oxydation/adsorption.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les étapes d'oxydation/adsorption et de régénération sont effectuées successivement dans le même réacteur sur le même catalyseur.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les étapes d'oxydation/adsorption et de régénération sont effectuées simultanément dans des réacteurs (1, 2) disposés en parallèle et fonctionnant en alternance pour l'une et l'autre des étapes.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les étapes d'oxydation/adsorption et de régénération sont effectuées dans deux réacteurs à lits mobiles (20a, 20b) raccordés l'un à l'autre par le lit catalytique, l'un étant dédié à l'oxydation, l'autre à la régénération.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent oxydant est choisi dans le groupe constitué par les peroxydes organiques, les hydroperoxydes organiques et les peracides.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le catalyseur comprend un support choisi dans le groupe constitué par les silices, les alumines, les zircons, les aluminosilicates amorphes ou cristallins, les aluminophosphates, les solides mésoporeux, les charbons actifs, les argiles et leurs mélanges.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le catalyseur contient au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le fer, le manganèse et le tungstène, ce métal étant introduit dans le réseau du support ou déposé sous forme d'oxyde sur le support.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le catalyseur contient de 0 à 30% en poids et, de préférence, de 0 à 20% en poids de métal sous forme d'oxyde.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le catalyseur est constitué d'au moins un support choisi parmi l'alumine gamma, la silice et les solides mésoporeux siliciques et silicoaluminés.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le catalyseur supporté est choisi parmi les catalyseurs contenant du tungstène sur un support choisi parmi les silices et les alumines, seules ou en mélange.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le rapport molaire oxydant/soufre total dans les hydrocarbures varie de 2 à 20, et de préférence de 2 à 6.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'oxydant est un composé de formule générale R₁OOR₂, dans laquelle R₁ et R₂ sont choisis identiques ou différents dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène et les groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, R₁ et R₂ ne pouvant être simultanément l'hydrogène.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par le tertibutyl hydroperoxyde et le ditertibutyl peroxyde.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'oxydant est un peracide de formule R₃COOOH, dans laquelle R₃ est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par l'acide peracétique, l'acide performique et l'acide perbenzoïque.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'étape de régénération du catalyseur consiste à éliminer les dépôts formés par lavage ou par combustion.

17. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 16 à la désulfuration des gazoics hydrotraités, des kérosènes et des essences, notamment des essences issues du craquage catalytique.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Entschwefelung von Thiophenderivaten, die in aus der Destillation von raffiniertem oder nicht-raffiniertem Rohöl stammenden Kohlenwasserstoffen enthalten sind, bestehend aus einer Oxidation von Thiophen-Schwefelatomen zu Sulfonen in Gegenwart eines Oxidationsmittels und einer Trennung der Sulfonverbindungen von den Kohlenwasserstoffen, wobei dieses Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, daß** es mindestens einen ersten Schritt der Oxidation/Adsorption mittels heterogener Katalyse von Schwefelverbindungen im organischen Milieu bei einer Temperatur von mindestens 40°C in Gegenwart eines organischen Oxidationsmittels aus der Gruppe der Peroxide und Persäuren und in Gegenwart eines Katalysators einer spezifischen Oberfläche von über 100 m²/g und von einer Porosität von 0,2 bis 4 ml/g sowie einen zweiten Schritt der Regenerierung des verwendeten Katalysators umfaßt, wobei der Schritt der Regenerierung immer auf den Schritt der Oxidation/Adsorption folgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schritte der Oxidation/Adsorption und der Regenerierung aufeinanderfolgend im gleichen Reaktor mit dem gleichen Katalysator bewirkt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schritte der Oxidation/Adsorption und der Regenerierung gleichzeitig in Reaktoren (1, 2) bewirkt werden, die parallel angeordnet sind und alternierend für den einen und den anderen Schritt arbeiten.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schritte der Oxidation/Adsorption und der Regenerierung in zwei Reaktoren mit mobilen Betten (20a, 20b) bewirkt werden, die über das katalytische Bett miteinander verbunden sind, wobei der eine zur Oxidation und der andere zur Regenerierung bestimmt ist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Oxidationsmittel aus der Gruppe, die aus organischen Peroxiden, organischen Hydroperoxiden und Persäuren besteht, ausgewählt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator einen Träger umfaßt, der aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, amorphen oder kristallinen Aluminiumsilikaten, Aluminiumphosphaten, mesoporösen Feststoffen, Aktivkohle, Ton sowie deren Mischungen besteht.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator mindestens ein Metall enthält, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Molybden, Eisen, Mangan und Wolfram besteht, wobei dieses Metall im Netzwerk des Trägers eingebracht ist oder in Form des Oxids auf dem Träger niedergeschlagen ist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator 0 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% des Metalls in der Oxidform enthält.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator aus mindestens einem Träger aufgebaut ist, der aus Gamma-Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und mesoporösem Siliziumdioxid- und Aluminosilikat-Feststoffen ausgewählt wurde.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der getragene Katalysator ausgewählt wurde unter Katalysatoren, die Wolfram auf einem Träger enthalten, der unter Siliziumdioxid und Aluminiumoxid allein oder in Mischung ausgewählt wurde.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das molare Verhältnis Oxidationsmittel/Gesamtschwefel im Kohlenwasserstoff von 2 bis 20 und vorzugsweise von 2 bis 6 reicht.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Oxidationsmittel eine Verbindung der allgemeinen Formel R₁OOR₂ ist, in der R₁ und R₂ gleich oder verschieden ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Wasserstoffatom und linearen oder verzweigten Alkylgruppen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome

enthalten, besteht, wobei R_1 und R_2 nicht gleichzeitig Wasserstoff sein können.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Oxidationsmittel ausgewählt wurde aus der Gruppe, die aus tertiär-Butyl-Hydroperoxid und Di-tertiär-Butyl-Peroxid besteht.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Oxidationsmittel eine Persäure der Formel R_3COOOH ist, worin R_3 Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfaßt, ist.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Oxidationsmittel ausgewählt wurde aus der Gruppe, die aus Peressigsäure, Perameisensäure und Perbenzoesäure besteht.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schritt der Regenerierung des Katalysators aus einer Eliminierung der durch Waschung oder durch Verbrennung gebildeten Niederschläge besteht.

17. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Entschwefelung von Gasöl, welches hydrobehandelt ist, Kerosin und Benzin, insbesondere von aus katalytischem Cracken stammendem Benzin.

Claims

1. A process for the selective desulphurisation of the thiophenic derivatives contained in refined or unrefined hydrocarbons originating from the distillation of crude petroleum, comprising oxidising the atoms of thiophenic sulphur into sulphones in the presence of an oxidising agent and separating the sulphonated compounds of said hydrocarbons, said process being **characterised in that** it comprises at least one first oxidation/adsorption step by heterogeneous catalysis of the sulphur compounds, in an organic medium, at a temperature of at least 40°C, in the presence of an organic oxidant of the family of the peroxides and peracids and in the presence of a catalyst with a specific surface greater than 100 m²/g and of a porosity varying from 0.2 to 4 ml/g, and a second step for regeneration of the spent catalyst, the regeneration step always succeeding the oxidation/adsorption step.

2. A process according to claim 1, **characterised in that** the oxidation/adsorption and regeneration steps are carried out successively in the same reactor on the same catalyst.

3. A process according to claim 1, **characterised in that** the oxidation/adsorption and regeneration steps are carried out simultaneously in the reactors (1,2) disposed in parallel and operating alternately for either of the steps.

4. A process according to claim 1, **characterised in that** the oxidation/adsorption and regeneration steps are carried out in two reactors with moving beds (20a,20b) connected to one another by the catalytic bed, one bed being dedicated to the oxidation and the other bed to the regeneration.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the oxidising agent is chosen from the group comprising the organic peroxides, the organic hydroperoxides and the peracids.

6. A process according to either one of claims 1 and 2, **characterised in that** the catalyst comprises a support chosen from the group comprising the silicas, the aluminas, the zircons, the amorphous or crystalline aluminosilicates, the aluminophosphates, the mesoporous solids, the activated charcoals, the clays and mixtures thereof.

7. A process according to claim 6, **characterised in that** the catalyst contains at least one metal chosen from the group comprising titanium, vanadium, chromium, molybdenum, iron, manganese and tungsten, said metal being introduced into the network of the support or deposited on the support in the form of oxide.

8. A process according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the catalyst contains from 0 to 30 % by weight and, preferably, from 0 to 20 % by weight of metal in the form of oxide.

9. A process according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the catalyst is composed of at least one support chosen from gamma alumina, silica and the silicic and silicoaluminous mesoporous solids.

10. A process according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the supported catalyst is chosen from the catalysts containing tungsten on a support chosen from the silicas and the aluminas, alone or mixed.
- 5 11. A process according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** the total oxidant/sulphur molar ratio in the hydrocarbons varies from 2 to 20 and, preferably, from 2 to 6.
- 10 12. A process according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** the oxidant is a compound having the general formula R_1OOR_2 , in which R_1 and R_2 are chosen to be identical or different in the group formed by the hydrogen atom and the linear or branched alkyl groups, comprising from 1 to 30 carbon atoms, it not being possible for R_1 and R_2 simultaneously to be hydrogen.
13. A process according to claim 12, **characterised in that** the oxidant is chosen from the group comprising tertibutyl hydroperoxide and ditertibutyl peroxide.
- 15 14. A process according to any one of claims 1 to 13, **characterised in that** the oxidant is a peracid of the formula R_3COOOH , in which R_3 is hydrogen or a linear or branched alkyl group comprising from 1 to 30 carbon atoms.
15. A process according to claim 14, **characterised in that** the oxidant is chosen from the group comprising peracetic acid, performic acid and perbenzoic acid.
- 20 16. A process according to any one of claims 1 to 15, **characterised in that** the catalyst regeneration step comprises eliminating the deposits formed by washing or by combustion.
- 25 17. Application of the process according to any one of claims 1 to 16 to the desulphurisation of hydrotreated gas oils, kerosenes and gasolines, in particular gasolines originating from catalytic cracking.

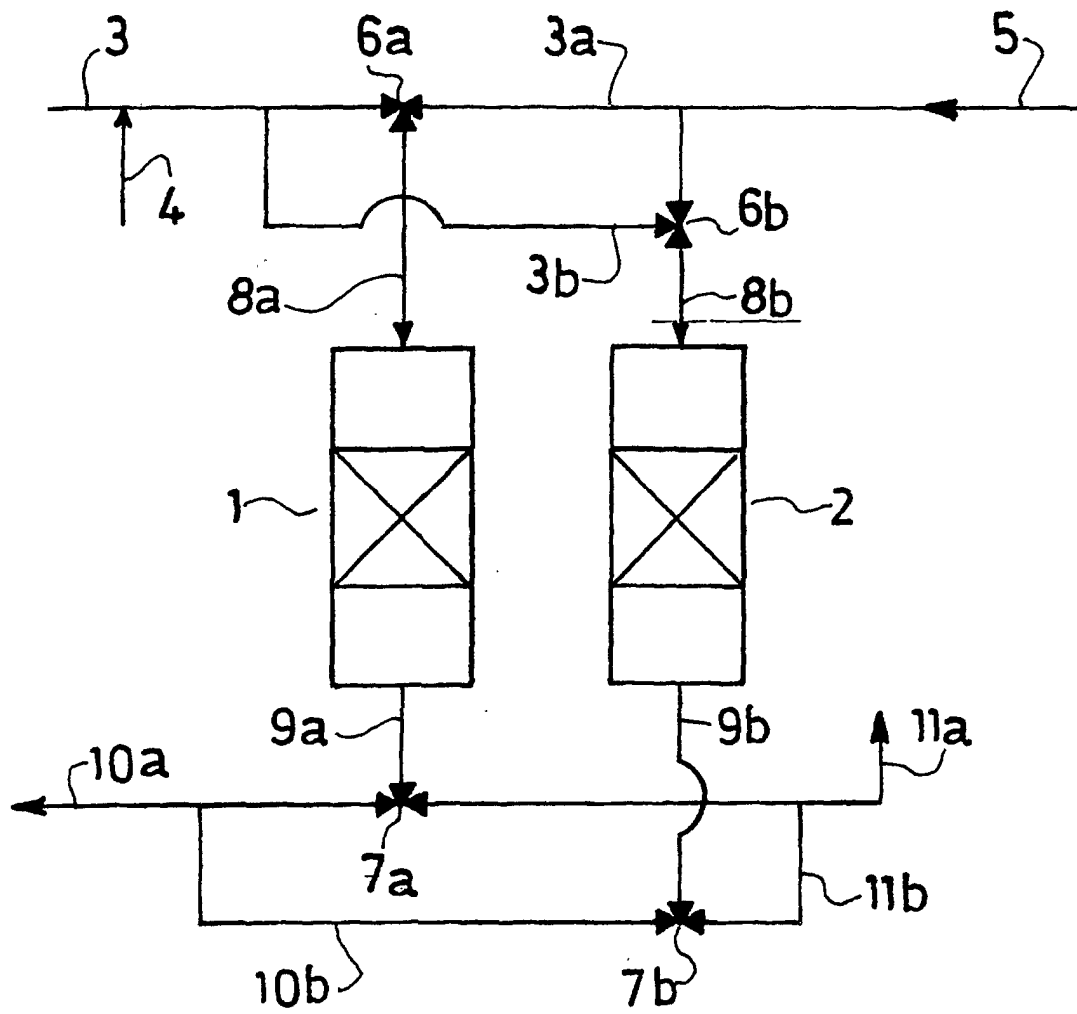


FIG.1

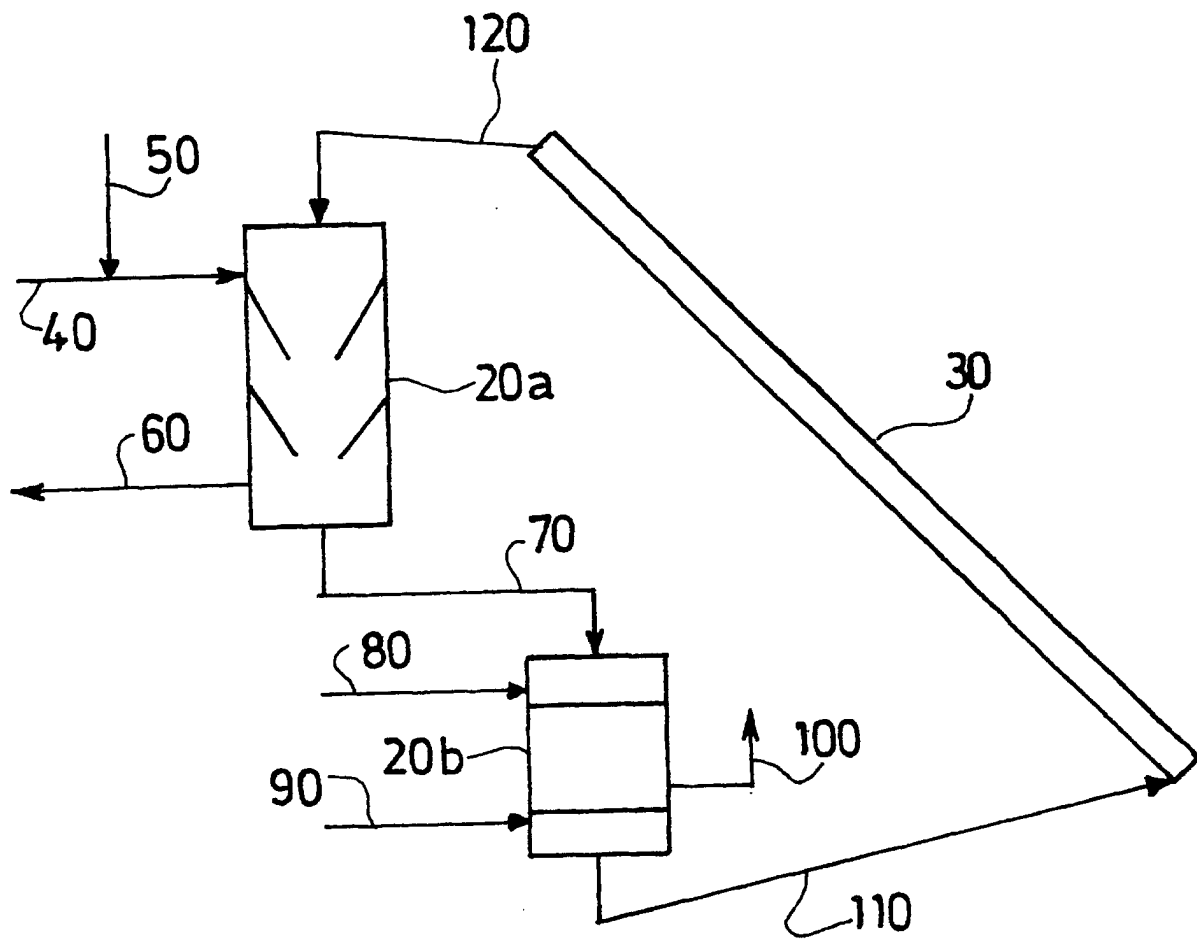


FIG.2

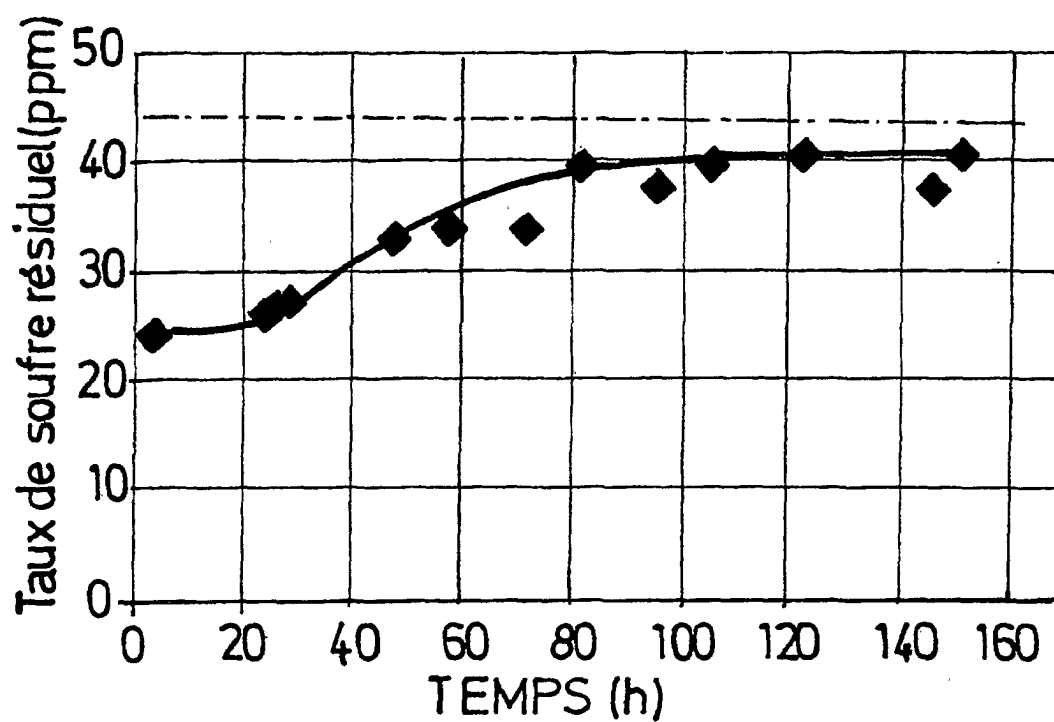


FIG.3.1

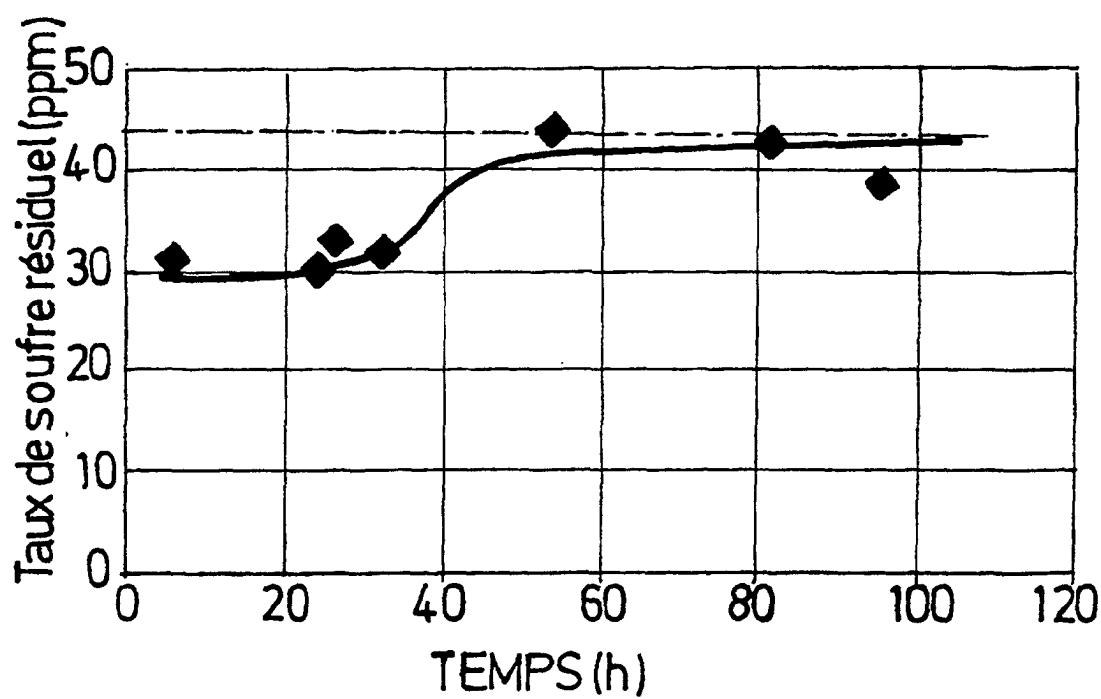


FIG.3.2