

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 354 930 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
22.10.2003 Bulletin 2003/43

(51) Int Cl.7: **C10G 65/04**

(21) Numéro de dépôt: **03290618.2**

(22) Date de dépôt: **13.03.2003**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO

(30) Priorité: **29.03.2002 FR 0204108**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Marchal-George, Nathalie
69230 Saint Genis Laval (FR)**
• **Picard, Florent
69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR)**
• **Uzio, Denis
78160 Marly le Roi (FR)**

(54) **Procédé de production d'hydrocarbures à faible teneur en soufre et en mercaptans**

(57) Procédé de désulfuration d'une coupe hydrocarbonée comprenant des composés du soufre et des composés oléfiniques comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- une première désulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration dans des conditions conduisant à un taux de désulfuration de ladite coupe strictement supérieur à 90 %,
- une séparation de la majeure partie du sulfure d'hydrogène des effluents issus de la première désulfuration,

- une deuxième désulfuration des effluents, débarrassés du sulfure d'hydrogène et issus de l'étape de séparation, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et dans des conditions conduisant à un taux de désulfuration desdits effluents inférieur à celui de la première désulfuration.

EP 1 354 930 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures à faible teneur en soufre. Cette fraction d'hydrocarbures contient une fraction d'oléfines généralement supérieure à 5 % poids et le plus souvent supérieure à 10 % poids. Le procédé permet notamment de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre en réduisant les teneurs en soufre et en mercaptans de ladite coupe essence à des niveaux très faibles, sans diminution du rendement en essence, et en minimisant la diminution de l'indice d'octane au cours dudit procédé. L'invention trouve particulièrement son application lorsque l'essence à traiter est une essence de craquage catalytique contenant une teneur en soufre supérieure à 500 ppm poids ou même supérieure à 1000 ppm poids voire 2000 ppm poids, et quand la teneur en soufre recherchée dans l'essence désulfurée est inférieure à 50 ppm poids, voire 20 ppm poids ou même 10 ppm poids.

Art antérieur.

[0002] Les futures spécifications sur les carburants automobiles prévoient une forte diminution de la teneur en soufre dans ces carburants, et notamment sur les essences. Cette diminution est destinée à limiter, notamment la teneur en oxyde de soufre dans les gaz d'échappement d'automobiles. Les spécifications à l'heure actuelle sur les teneurs en soufre sont de l'ordre de 150 ppm poids et diminueront dans les années à venir pour atteindre des teneurs inférieures à 10 ppm après une transition à 30 ppm poids. L'évolution des spécifications de teneur en soufre dans les carburants nécessite ainsi la mise au point de nouveaux procédés de désulfuration profonde des essences.

[0003] Les sources principales de soufre dans les bases pour essences sont les essences dites de craquage, et principalement, la fraction d'essence issue d'un procédé de craquage catalytique d'un résidu de la distillation atmosphérique ou sous vide d'un pétrole brut. La fraction d'essence issue du craquage catalytique, qui représente en moyenne 40 % des bases essence, contribue en effet pour plus de 90 % à l'apport de soufre dans les essences. Par conséquent, la production d'essences peu soufrées nécessite une étape de désulfuration des essences de craquage catalytique. Cette désulfuration est classiquement réalisée par une ou plusieurs étapes de mise en contact des composés soufrés contenus dans lesdites essences avec un gaz riche en hydrogène dans un procédé dit d'hydrodésulfuration.

[0004] Par ailleurs, l'indice d'octane de telles essences est très fortement lié à leur teneur en oléfines. La préservation de l'indice d'octane de ces essences nécessite donc de limiter les réactions de transformation des oléfines en paraffines qui sont inhérentes aux procédés d'hydrodésulfuration.

[0005] De plus, les essences présentent des propriétés corrosives du fait de la présence de mercaptans. Afin de limiter la corrosivité des essences, il est généralement nécessaire d'abaisser fortement la teneur en mercaptans à des valeurs au moins inférieures à 10 ppm et idéalement à 5 ppm. Les mercaptans mesurés dans les essences désulfurées sont des mercaptans dits de recombinaison c'est à dire issus de la réaction d'addition du sulfure d'hydrogène (H_2S) produit au cours de l'étape de désulfuration et des oléfines présentes dans l'essence. La solution habituellement employée pour éliminer ces mercaptans consiste à hydrogéner les oléfines présentes dans l'essence. Toutefois, pour les raisons déjà décrites, cette hydrogénation entraîne une perte d'octane rédhibitoire sur les essences de craquage catalytique.

[0006] De nombreuses solutions ont été proposées pour éliminer sélectivement les composés soufrés dans les essences en limitant les réactions indésirables d'hydrogénation des oléfines, évaluées généralement par l'homme du métier sous la forme d'un taux de saturation des oléfines en sortie de réacteur. Parmi ces procédés, on peut distinguer les procédés dans lesquels l'essence est traitée dans un ou deux réacteurs en série sans séparation intermédiaire d' H_2S . Ces procédés permettent de résoudre partiellement le problème de l'indice d'octane et des mercaptans sur des charges qui contiennent un taux de soufre n'excèdent pas en général 1000 ppm, et pour lesquelles les taux de désulfuration recherchés sont faibles, typiquement inférieurs à 90 %.

[0007] Le traitement des essences riches en soufre (c'est à dire contenant plus de 1000 ppm voir plus de 2000 ppm de soufre) en vue d'atteindre finalement des teneurs en soufre inférieures à 50 ppm, voire 20 ppm ou même 10 ppm, peut éventuellement et de préférence nécessiter la mise en oeuvre d'un procédé comprenant une hydrodésulfuration dans au moins deux réacteurs d'hydrodésulfuration en série, et une élimination intermédiaire de l' H_2S formé au cours de la première étape d'hydrodésulfuration. Ce type de schéma est de préférence destiné à atteindre de forts taux de désulfuration, par exemple des taux de 99 % pour amener une essence présentant des concentrations en soufre de l'ordre de 2000 ppm à des concentrations en soufre de l'ordre de 10 ppm.

[0008] Par exemple, le brevet EP 0755995 propose un schéma constitué d'au moins deux étapes d'hydrodésulfuration et d'une étape d'élimination de l' H_2S entre deux réacteurs d'hydrodésulfuration. Le taux d'hydrodésulfuration doit être compris, à chaque étape, entre 60 % et 90 %. Un tel procédé ne permet cependant pas d'envisager d'atteindre des taux de désulfuration supérieur à 99 % à l'échelle industrielle. Pour atteindre une désulfuration plus profonde, il apparaît nécessaire d'ajouter au moins une étape supplémentaire, ce qui limite fortement l'attractivité économique du procédé.

[0009] Le brevet US 6,231,753 propose le traitement d'essences fortement soufrées par un schéma comprenant également 2 étapes d'hydrodésulfuration et une élimination intermédiaire de l'H₂S formé. Les conditions opératoires sont telles que le taux et la température de désulfuration des essences de la deuxième étape d'hydrodésulfuration sont supérieurs à ceux de la première étape.

Résumé de l'invention.

[0010] De manière générale la présente invention se rapporte à un nouveau procédé comprenant 2 étapes d'hydrodésulfuration et une élimination intermédiaire d'H₂S qui permet à la fois :

- d'atteindre les spécifications futures sur les essences pour automobile, c'est à dire des teneurs en soufre de l'ordre de 30 ppm voire 10 ppm selon les pays,
- de contrôler les processus d'hydrogénation des oléfines au cours dudit procédé,
- de limiter la perte d'indice octane liée aux procédés d'hydrodésulfuration,
- de diminuer la teneur en mercaptans pour une teneur en soufre et en oléfines données dans l'essence désulfurée.

[0011] De manière plus précise l'invention concerne un procédé de désulfuration d'une coupe hydrocarbonée comprenant des composés du soufre et des composés oléfiniques comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- une première désulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration dans des conditions conduisant à un taux de désulfuration de ladite coupe strictement supérieur à 90 %,
- une séparation de la majeure partie du sulfure d'hydrogène (H₂S) des effluents issus de la première désulfuration,
- une deuxième désulfuration des effluents, débarrassés du sulfure d'hydrogène et issus de l'étape de séparation, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et dans des conditions conduisant à un taux de désulfuration desdits effluents inférieur à celui de la première désulfuration.

[0012] Ainsi, le présent procédé de désulfuration propose une solution pour atteindre de forts taux de désulfuration, typiquement supérieurs à 95 % et plus spécifiquement supérieurs à 99 %, tout en limitant la perte en octane par hydrogénation des oléfines, ainsi que la formation de mercaptans de recombinaison. Il en résulte la production d'une essence pauvre en soufre et en mercaptans et de fort indice d'octane.

Description détaillée de l'invention.

[0013] L'invention concerne un procédé de désulfuration d'une coupe hydrocarbonée comprenant des composés du soufre et des composés oléfiniques comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- une première désulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration dans des conditions conduisant à un taux de désulfuration de ladite coupe strictement supérieur à 90 %,
- une séparation de la majeure partie du sulfure d'hydrogène (H₂S) des effluents issus de la première désulfuration,
- une deuxième désulfuration des effluents, débarrassés du sulfure d'hydrogène et issus de l'étape de séparation, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et dans des conditions conduisant à un taux de désulfuration desdits effluents inférieur à celui de la première désulfuration.

[0014] Dans le procédé selon l'invention de préférence au moins l'un des catalyseurs d'hydrodésulfuration comprend au moins un élément du groupe VIII de la classification périodique et de manière plus préférée au moins l'un des catalyseurs comprend en outre au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique.

[0015] De manière très préférée lesdits catalyseurs d'hydrodésulfuration comprennent au moins un élément du groupe VIII de la classification choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt et au moins au moins un élément du groupe VIB de la classification choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène.

[0016] De préférence, la première désulfuration du procédé selon l'invention est effectuée à une température comprise entre 250°C et 350°C, sous une pression comprise entre 1 et 3MPa, à une vitesse spatiale horaire liquide comprise

entre 1h^{-1} et 10h^{-1} et avec un rapport H_2/HC compris entre 50 l/l et 500 l/l et préférence la deuxième désulfuration est effectuée à une température comprise entre 200°C et 300°C , sous une pression comprise entre 1 et 3 MPa, à une vitesse spatiale horaire liquide comprise entre 1h^{-1} et 10h^{-1} et avec un rapport H_2/HC compris entre 50 l/l et 500 l/l.

[0017] De préférence le taux de désulfuration de la deuxième désulfuration est strictement supérieur à 80 % et de manière plus préférée, la différence entre les taux de désulfuration de la première et de la deuxième désulfuration est d'au moins un pour cent en valeur absolue. Une telle différence peut être obtenue notamment grâce à une différence de température et/ou de vitesse volumique horaire entre la première et la deuxième désulfuration, et/ou via une activité catalytique différente des catalyseurs utilisés dans la première et la deuxième étape d'hydrodésulfuration, par exemple en raison d'une différence dans la composition ou la préparation de ces catalyseurs.

[0018] Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre une étape supplémentaire d'hydrogénation sélective des dioléfinés contenues dans la coupe hydrocarbonnée, ladite étape étant effectuée avant la première désulfuration. Il peut de manière plus préférée comprendre en outre une étape supplémentaire d'alourdissement des composés soufrés légers, ladite étape étant effectuée avant la première désulfuration, et de manière très préférée comprendre en outre au moins une étape supplémentaire de séparation de ladite coupe en au moins deux fractions dont :

- une fraction légère contenant une mineure partie des composés soufrés,
- une fraction lourde contenant la majeure partie des composés soufrés ,
au moins ladite fraction lourde étant ensuite traitée selon la première étape de désulfuration.

[0019] Le procédé selon l'invention s'applique de préférence à des charges telles que des coupes essences issues du craquage catalytique ou de la cokéfaction d'une charge lourde hydrocarbonnée ou de vapocraquage.

[0020] L'invention sera mieux comprise à la lecture du mode de réalisation suivant, donné à titre purement illustratif et non limitatif de l'invention.

[0021] Selon le mode de réalisation préféré mais non obligatoire de l'invention qui suit, la charge à désulfurer est préalablement traitée de manière facultative dans un enchaînement de réacteurs d'hydrogénation sélective des dioléfinés (étape a) et d'alourdissement des composés soufrés légers (étape b). La charge ainsi prétraitée est ensuite distillée et fractionnée en au moins deux coupes (étape c) : une essence légère pauvre en soufre et riche en oléfines et une essence lourde riche en soufre et appauvrie en oléfines. La fraction légère issue des trois étapes précédentes contient généralement moins de 50 ppm de soufre, de façon préférée, moins de 20 ppm de soufre, et de façon très préférée, moins de 10 ppm de soufre, et ne nécessite en général pas de traitement ultérieur avant son incorporation comme base essence. La fraction lourde issue des trois étapes précédentes qui concentre la majeure partie du soufre est traitée selon le procédé objet de la présente invention. Ce mode de réalisation préféré présente l'avantage de minimiser encore la perte en octane car les oléfines légères à 5 atomes de carbone, facilement hydrogénées, ne sont pas envoyées vers la section d'hydrodésulfuration.

[0022] En général les conditions expérimentales de ces étapes a), b) et c) de prétraitement sont les suivantes :

1°) Hydrogénation sélective (étape a) :

[0023] Cette étape optionnelle de prétraitement de l'essence à désulfurer est destinée à éliminer au moins partiellement les dioléfinés présentes dans l'essence. L'hydrogénation des diènes est une étape facultative mais avantageuse, qui permet d'éliminer pratiquement la totalité des diènes présents dans la coupe à traiter avant l'hydrotraitement. Les dioléfinés sont des précurseurs de gommages qui polymérisent dans les réacteurs d'hydrotraitement et en limitent leur durée de vie.

[0024] Cette étape 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, un aluminat de Nickel ou un support contenant au moins 50 % d'alumine. Ce catalyseur opère généralement 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 1h^{-1} à 10h^{-1} . Un autre métal du groupe VIb peut être associé pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène. Ce métal du groupe VIb, s'il est associé au métal du groupe VIII sera déposé à hauteur de 1 % poids à 20 % poids sur le support.

[0025] 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 50 et 300°C , et de préférence entre 80 et 250°C , de manière plus préférée entre 120 et 210°C .

[0026] La pression est choisie comme 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 de 0,4 à 5 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa. Une pression avantageuse se situe entre 1 à 4 MPa, bornes incluses.

[0027] La vitesse spatiale est, dans ces conditions de l'ordre de 1 à 12 h⁻¹, de préférence de l'ordre de 4 à 10 h⁻¹.

[0028] 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 réduite à moins de 3000 ppm, voire à moins de 2500 ppm et mieux à moins de 1500 ppm. Dans certains cas, une teneur en diènes inférieure à 500 ppm peut être obtenue. La teneur en diènes après hydrogénation sélective peut même être réduite dans certains cas à moins de 250 ppm.

[0029] De manière concomitante à la réaction d'hydrogénation sélective des dioléfinés, se produit une isomérisation de la double liaison des oléfines externes conduisant à la formation d'oléfinés internes. Cette isomérisation a pour conséquence de former des oléfines plus réfractaires à la saturation par l'hydrogène et de conduire à un léger gain du nombre d'octane (ou une compensation du nombre d'octane dû à la faible perte en oléfine). Ceci est probablement dû au fait que les oléfines internes ont un indice d'octane généralement supérieur à celui des oléfines terminales.

[0030] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape d'hydrogénation des diènes se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend au moins une zone réactionnelle catalytique généralement traversée par la totalité de la charge et par la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

2°) Alourdissement des composés soufrés légers (étape b) :

[0031] Cette étape optionnelle consiste à transformer les composés légers du soufre saturés, c'est-à-dire les composés dont la température d'ébullition est inférieure à celle du thiophène, en des composés soufrés saturés dont la température d'ébullition est supérieure à celle du thiophène. Ces composés soufrés légers sont typiquement les mercaptans de 1 à 5 atomes de carbone, le CS₂ et les sulfures comprenant de 2 à 4 atomes de carbone. Cette transformation s'effectue préférentiellement sur un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique) sur un support de type alumine, silice ou silice alumine ou aluminat de Nickel. Le choix du catalyseur est réalisé notamment de façon à promouvoir la réaction entre les mercaptans légers et les oléfines, qui conduit à des mercaptans ou sulfures de températures d'ébullition supérieures au thiophène.

[0032] Cette étape optionnelle peut être éventuellement réalisée en même temps que l'étape a), sur le même catalyseur. Par exemple, il peut être particulièrement avantageux d'opérer, lors de l'hydrogénation des dioléfinés, dans des conditions telles qu'au moins une partie des composés sous forme de mercaptans soient transformés.

[0033] Dans ce cas les températures sont généralement comprises entre 100 et 300°C et de préférence entre 150 et 250°C. Le rapport H₂/charge est ajusté entre 1 et 20 litres par litres, de préférence entre 3 et 15 litres par litres. La vitesse spatiale est généralement comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 et 6 h⁻¹ et la pression comprise entre 0,5 et 5 MPa, de préférence entre 1 et 3 MPa.

3°) séparation de l'essence en au moins deux fractions (étape c):

[0034] Cette étape est optionnelle. Lorsqu'elle est réalisée après les étapes a) et b), elle permet de produire une essence légère désulfurée, contenant le plus souvent moins de 50 ppm de mercaptans. Au cours de cette étape, l'essence est fractionnée en au moins deux fractions :

- une fraction légère présentant une teneur en soufre résiduelle limitée, de préférence inférieure à environ 50 ppm, de manière préférée inférieure à environ 20 ppm, de manière très préférée inférieure à environ 10 ppm, et permettant d'utiliser cette coupe sans effectuer d'autre(s) traitement(s) visant à diminuer sa teneur en soufre,
- une fraction lourde dans laquelle la majeure partie du soufre, c'est à dire la totalité du soufre initialement présent dans la charge et qui ne se trouve pas dans l'essence légère, est concentrée.

[0035] Cette séparation est réalisée de préférence au moyen d'une colonne de distillation classique. Cette colonne de fractionnement doit permettre de séparer une fraction légère de l'essence contenant une faible fraction du soufre et une fraction lourde contenant de préférence la majeure partie du soufre initialement présent dans l'essence initiale.

[0036] L'essence légère obtenue à l'issue de la séparation contient généralement au moins l'ensemble des oléfines à cinq atomes de carbone, de préférence les composés à cinq atomes de carbone et au moins 20 % des oléfines à six atomes de carbone. Généralement, cette fraction légère obtenue après les étapes a) et b) présente une faible teneur en soufre, c'est à dire qu'il n'est pas en général nécessaire de traiter la coupe légère avant de l'utiliser comme carburant.

[0037] L'essence traitée au moyen de la variante du procédé selon l'invention qui est décrite ci-après est une essence de craquage issue directement de l'unité de craquage ou prétraitée selon au moins l'une des étapes a), b) ou c) décrites

précédemment.

[0038] Le procédé selon l'invention comprend deux étapes d) et f) de désulfuration effectuées dans deux zones réactionnelles distinctes, ainsi qu'une étape e) de séparation de l' H_2S entre les deux zones d'hydrodésulfuration.

[0039] La première étape d'hydrodésulfuration (étape d) consiste à faire passer l'essence à traiter en présence d'hydrogène, sur un catalyseur d'hydrodésulfuration, à une température comprise entre 250°C et 350°C, de préférence entre 270°C et 320°C et à une pression comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence entre 1,5 et 2,5 MPa. La vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 h⁻¹ et 5 h⁻¹, le rapport H_2/HC est compris entre 50 litres/litre (l/l) et 500 l/l, de préférence entre 100 l/l et 400 l/l, et de façon plus préférée entre 150 l/l et 300 l/l. Le rapport H_2/HC est le rapport entre le débit d'hydrogène sous 1 atmosphère et 0°C et le débit d'hydrocarbure. Dans ces conditions, la réaction a lieu en phase gazeuse. Le taux de désulfuration atteint au cours de cette étape est strictement supérieur à 90 %, c'est à dire par exemple, qu'une essence contenant initialement 2000 ppm de soufre sera transformée en une essence contenant moins de 200 ppm de soufre. Les conditions opératoires au cours de cette étape sont donc ajustées en fonction des caractéristiques de la charge à traiter pour atteindre un taux de désulfuration strictement supérieur à 90 %, de façon préférée supérieur à 92 % et de façon très préférée supérieure à 94 %. Les effluents issus de cette première étape d'hydrodésulfuration sont l'essence partiellement désulfurée, l'hydrogène résiduel et l' H_2S produit par décomposition des composés soufrés.

[0040] Cette étape est suivie d'une étape de séparation (étape e) de la majeure partie de l' H_2S des autres effluents. Cette étape est destinée à éliminer au moins 80 % et de façon préférée au moins 90 % de l' H_2S produit au cours de l'étape d). L'élimination de l' H_2S peut être réalisée de différentes manières, pour la plupart connues de l'homme de l'art. On peut citer, par exemple, l'absorption de l' H_2S par une masse d'oxyde métallique, choisie de préférence dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de molybdène. Cette masse absorbante est de préférence régénérable et pourra être régénérée de façon continue ou discontinue au moyen, par exemple d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante ou réductrice. La masse adsorbante peut être utilisée en lit fixe ou lit mobile. Une autre méthode plus classique consiste à refroidir l'effluent de l'étape d) pour produire un liquide et un gaz riche en H_2 et H_2S . L' H_2S peut être séparé de l' H_2 au moyen d'une unité de lavage aux amines dont le fonctionnement est bien connu de l'homme de l'art.

[0041] Une deuxième étape f) de désulfuration est destinée à effectuer une désulfuration profonde de l'essence issue de l'étape e) jusqu'à la teneur en soufre recherchée. Cette étape consiste à faire passer sur un catalyseur d'hydrodésulfuration, l'essence issue de l'étape e) en mélange avec de l'hydrogène à une température comprise entre 200°C et 300°C, de préférence entre 240°C et 290°C, à une pression comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence entre 1,5 et 2,5 MPa. La vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 h⁻¹ et 8 h⁻¹, le rapport H_2/HC est compris entre 50 litres/litre (l/l) et 500 l/l, de préférence entre 100 l/l et 400 l/l, et de façon plus préférée entre 150 l/l et 300 l/l. Dans ces conditions, la réaction a lieu en phase gazeuse. Le mélange d'essence et d'hydrogène traité au cours de cette étape contient moins de 100 ppm d' H_2S et de préférence moins de 50 ppm d' H_2S . Les conditions opératoires de cette étape sont telles que le taux de désulfuration permet d'atteindre la teneur en soufre requise, tout en maintenant un taux de désulfuration inférieur à celui de la première étape. La charge à traiter au cours de cette étape est beaucoup moins soufrée que la charge initiale, et les taux de désulfuration recherchés sont plus faibles. Par conséquent, les volumes de catalyseur nécessaires ainsi que les températures opératoires sont également plus faibles. Par exemple, la VVH (vitesse volumique horaire) de l'étape f) de désulfuration peut être 1,5 fois plus grande que la VVH de l'étape d), et/ou la température de l'étape f) de désulfuration peut être par exemple inférieure d'au moins 10°C et avantageusement d'au moins 20°C à celle de l'étape d). Le plus souvent, les volumes de catalyseur sont fixés sur les unités industrielles, le taux de désulfuration de l'étape f) est alors principalement ajusté par la température. Toutefois ladite différence peut être ajustée, sans sortir du cadre de l'invention, au moyen de n'importe quel paramètre connu pour agir sur le taux de désulfuration de chaque étape d) ou f), par exemple en utilisant pour réaliser l'étape f), un catalyseur moins actif que celui de l'étape d). La différence d'activité entre les catalyseurs des étapes d) et f) peut par exemple être obtenue en utilisant, pour l'étape f), un catalyseur contenant une quantité de métaux plus faible ou un support de surface spécifique plus faible comparé au catalyseur de l'étape d). Une autre solution peut consister à utiliser un catalyseur partiellement désactivé à l'étape f).

[0042] Les conditions opératoires au cours de l'étape f) sont donc ajustées en fonction des caractéristiques de la charge à traiter pour atteindre un taux de désulfuration le plus souvent strictement supérieur à 80 %, de façon préférée supérieur à 85 % et de façon très préférée supérieur à 92 %, ou même supérieur à 95 %.

[0043] La différence entre les taux de désulfuration de la première et de la deuxième étape d'hydrodésulfuration est généralement supérieure à 1 pour cent, de préférence supérieure à 2 pour cent, et de manière très préférée, supérieure à 3 pour cent en valeur absolue.

[0044] De manière surprenante, il a en effet été trouvé par le demandeur que de telles contraintes sur les taux de désulfuration respectifs des étapes d) et f) permettent de minimiser la teneur en mercaptans de l'essence produite, et de rendre ainsi facultative ou moins contraignante toute étape ultérieure d'adoucissement de l'essence.

[0045] Selon une variante de réalisation du présent procédé il est également possible d'injecter dans le deuxième

réacteur d'hydrodésulfuration de l'hydrogène frais, de séparer l'hydrogène de l'essence produite et d'injecter cet hydrogène qui contient généralement moins de 200 ppm d'H₂S en première étape d'hydrodésulfuration.

[0046] Les catalyseurs utilisés au cours des étapes d) et f) comprennent au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB sur un support approprié.

[0047] La teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est généralement comprise entre 0,5 et 15 % poids, préférentiellement entre 1 et 10 % poids. La teneur en métal du groupe VIB est généralement comprise entre 1,5 et 60 % poids, préférentiellement entre 3 et 50 % poids.

[0048] L'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est de préférence le cobalt, et l'élément du groupe VIB, lorsqu'il est présent, est généralement le molybdène ou le tungstène. 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. Pour minimiser l'hydrogénation des oléfines présentes dans l'essence lourde il est avantageux d'utiliser préférentiellement un catalyseur dans lequel la densité de molybdène, exprimée en % poids de MoO₃ par unité de surface est supérieure à 0,07 et de préférence supérieure à 0,10. Le catalyseur selon l'invention présente, de préférence, une surface spécifique inférieure à 190 m²/g, de manière plus préférée inférieure à 180 m²/g, et de manière très préférée inférieure à 150 m²/g.

[0049] Après introduction du ou des éléments et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée sur un mélange contenant déjà les éléments de base), 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.

[0050] Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. L'introduction du soufre peut intervenir avant ou après toute étape d'activation, c'est-à-dire de calcination ou de réduction. De préférence, aucune étape d'oxydation du catalyseur n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré a été 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'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

[0051] L'intérêt et les avantages de la présente invention sont mis en évidence par la comparaison des exemples 1 et 2 selon l'art antérieur et de l'exemple 3, conforme à l'invention.

Exemple 1 (selon l'art antérieur) :

[0052] L'exemple 1 se rapporte à un procédé de désulfuration sans élimination intermédiaire de l'H₂S et avec une étape d'hydrodésulfuration.

[0053] Un catalyseur A d'hydrodésulfuration est obtenu par imprégnation « sans excès de solution » d'une alumine de transition se présentant sous forme de billes de surface spécifique de 130 m²/g et de volume poreux 0,9 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du cobalt sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500°C. La teneur en cobalt et en molybdène de cette échantillon est de 3 % de CoO et 10 % de MoO₃.

[0054] 100 ml du catalyseur A sont placés dans un réacteur d'hydrodésulfuration tubulaire à lit fixe. 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 diméthyldisulfure dans du n-heptane.

[0055] La charge traitée est une essence de craquage catalytique dont le point initial d'ébullition est de 50°C et le point final de 225°C. Sa teneur en soufre est de 2000 ppm poids et son indice de brome (IBr) est de 69 g/100 g, ce qui correspond, approximativement à 36 % poids d'oléfines.

[0056] Cette charge est traitée sur le catalyseur A, sous une pression de 2 MPa bar, un rapport H₂/HC de 300 l/l et une VVH de 2 h⁻¹. Le tableau 1 montre l'influence de la température sur les taux de désulfuration et saturation des oléfines.

Tableau 1

Température (°C)	Teneur en soufre de l'essence désulfurée (ppm)	Teneur en mercaptans (ppm)	Taux de désulfuration (%)	IBr de l'essence désulfurée	Taux de saturation des oléfines (HDO)
310	41	32	97,9	20,3	70,6
320	23	20	98,8	14,7	78,7
330	12	11	99,4	10	85,5

[0057] Les conditions opératoires requises pour atteindre 10 ppm de soufre avec ce type d'essence très soufré sont une haute température (>310 °C) et une faible VVH (2 h⁻¹). Dans ces conditions, il est possible d'atteindre des taux de désulfuration supérieurs à 99 %, mais le taux de saturation des oléfines devient alors très élevé (supérieur à 85 %), ce qui est néfaste pour l'indice d'octane.

Exemple 2 : (selon l'art antérieur)

[0058] L'exemple 2 se rapporte à un procédé de désulfuration avec deux étapes d'hydrodésulfuration et l'élimination intermédiaire de l'H₂S formé, conforme à l'art antérieur.

[0059] Le catalyseur A est mis en oeuvre dans des conditions plus douces que celles de l'exemple 1. Conformément à l'art antérieur, le taux de désulfuration de la deuxième étape d'hydrodésulfuration est supérieur à celui de la première étape. La charge traitée est la même que la charge de l'exemple 1.

[0060] La charge est envoyée dans le réacteur de l'exemple 1 sur le catalyseur A en mélange avec de l'hydrogène. La température opératoire est de 285°C. Les autres conditions opératoires sont précisées dans le tableau 2. Les effluents en sortie du réacteur contiennent 239 ppm de soufre. Ils sont refroidis et strippés afin de séparer l'hydrogène et l'H₂S de la phase hydrocarbure. Les effluents strippés sont alors réinjectés dans le réacteur chargé du catalyseur A en mélange avec de l'hydrogène frais, selon les conditions opératoires de ladite deuxième étape indiquées dans le tableau 2. Le débit de charge a été multiplié par 1,5 par rapport au débit de la première étape. Le dispositif expérimental utilisé comprend un analyseur de soufre en ligne qui permet de mesurer, en continu, la teneur en soufre dans les effluents. La température du réacteur lors de la deuxième étape a été ajustée afin de produire une essence contenant 10 ppm de soufre.

Tableau 2

Première étape		
Température 1	°C	285
VVH 1	h-1	4
Pression 1	Bar	20
H2/HC 1	l/l	300
Soufre en sortie	ppm	239
IBr sortie		49,9
HDS	%	88,1
Deuxième étape		
Température 2	°C	292
VVH 2	h-1	6
Pression 2	Bar	20
H2/HC 2	l/l	300
Soufre en sortie	ppm	10
Mercaptans en sortie	ppm	9

EP 1 354 930 A1

Tableau 2 (suite)

Deuxième étape		
IBr sortie		36,9
HDS	%	96,0
HDS globale	%	99,5
HDO globale	%	46,6

[0061] Cet exemple montre que le procédé comprenant deux étapes d'hydrodésulfuration avec élimination intermédiaire de l'H₂S est beaucoup plus sélectif que le procédé en une étape mis en oeuvre dans l'exemple 1. En effet, l'essence produite dans l'exemple 2 présente la même teneur en soufre que l'essence de l'exemple 1, mais le taux de saturation des oléfines (HDO) est ici de 46,7 % contre 85,5 % pour l'exemple 1. Le procédé mis en oeuvre selon l'exemple 2 permet donc de minimiser les processus conduisant à la saturation des oléfines lors de l'hydrodésulfuration.

Exemple 3 : selon l'invention

[0062] Dans cet exemple, le taux de désulfuration de la première étape est au contraire de l'exemple 2 supérieur à celui de la deuxième étape.

[0063] La charge traitée est la même que celle des exemples 1 et 2.

[0064] La charge est envoyée dans le réacteur précédemment décrit sur le catalyseur A en mélange avec de l'hydrogène. La température opératoire est de 300 °C. Les autres conditions opératoires sont précisées dans le tableau 3. Les effluents en sortie du réacteur contiennent respectivement 117 ppm de soufre. Le mode opératoire est le même que pour l'exemple 2 : les effluents sont refroidis et strippés afin de séparer l'hydrogène et l'H₂S de la phase hydrocarbure qui est réinjectée dans le réacteur chargé de catalyseur A, en mélange avec de l'hydrogène frais, selon les conditions opératoires indiquées dans le tableau 3. Le débit de charge a été multiplié par 1,5 par rapport au débit de la première étape de désulfuration. Comme dans l'exemple 2, la température a été ajustée de façon à récupérer finalement en sortie du réacteur une essence contenant 10 ppm de soufre.

Tableau 3

Première étape		
Température 1	°C	300
VVH 1	h ⁻¹	4
Pression 1	MPa	2
H ₂ /HC 1	l/l	300
Soufre en sortie	ppm	117
IBr sortie		43,4
HDS	%	94,2
Deuxième étape		
Température 2	°C	264
VVH 2	h ⁻¹	6
Pression 2	MPa	2
H ₂ /HC 2	l/l	300
Soufre en sortie	ppm	10
Mercaptans en sortie	ppm	6
IBr en sortie		36,8
HDS	%	91,2

Tableau 3 (suite)

Deuxième étape		
HDS globale	%	99,5
HDO globale	%	46,7

[0065] Le procédé selon l'invention, c'est à dire la mise en oeuvre d'un taux de désulfuration de la première étape supérieur à celui de la deuxième étape permet d'atteindre la même teneur en soufre dans l'essence désulfurée, ainsi que le même taux de saturation des oléfines que l'art antérieur, illustré par l'exemple 2. Toutefois, l'effluent produit au moyen du procédé selon l'invention comporte 30 % de mercaptans en moins que l'essence issue de l'exemple 2. La mise en oeuvre du procédé selon la présente invention permet donc, non seulement de limiter fortement la saturation des oléfines, mais en outre, de diminuer fortement la teneur en mercaptans et donc la corrosivité de l'essence produite.

Revendications

- Procédé de désulfuration d'une coupe hydrocarbonée comprenant des composés du soufre et des composés oléfiniques comprenant au moins les étapes successives suivantes :
 - une première désulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration dans des conditions conduisant à un taux de désulfuration de ladite coupe strictement supérieur à 90 %,
 - une séparation de la majeure partie du sulfure d'hydrogène des effluents issus de la première désulfuration,
 - une deuxième désulfuration des effluents, débarrassés du sulfure d'hydrogène et issus de l'étape de séparation, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et dans ses conditions conduisant à un taux de désulfuration desdits effluents inférieur à celui de la première désulfuration.
- Procédé selon la revendication 1 dans lequel au moins l'un des catalyseurs d'hydrodésulfuration comprend au moins un élément du groupe VIII de la classification périodique.
- Procédé selon la revendication 2 dans lequel au moins l'un des catalyseurs comprend en outre au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique.
- Procédé selon la revendication 1 comprenant au moins un élément du groupe VIII de la classification choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt et au moins au moins un élément du groupe VIB de la classification choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la première désulfuration est effectuée à une température comprise entre 250°C et 350°C, sous une pression comprise entre 1 et 3MPa, à une vitesse spatiale horaire liquide comprise entre 1h⁻¹ et 10h⁻¹ et avec un rapport H₂/HC compris entre 50 l/l et 500 l/l.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la deuxième désulfuration est effectuée à une température comprise entre 200°C et 300°C, sous une pression comprise entre 1 et 3MPa, à une vitesse spatiale horaire liquide comprise entre 1h⁻¹ et 10h⁻¹ et avec un rapport H₂/HC compris entre 50 l/l et 500 l/l.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le taux de désulfuration de la deuxième désulfuration est strictement supérieur à 80 %.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la différence entre les taux de désulfuration de la première et de la deuxième désulfuration est d'au moins un pour cent en valeur absolue.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre une étape supplémentaire d'hydrogénation sélective des dioléfiniques contenues dans la coupe, ladite étape étant effectuée avant la première désulfuration.

EP 1 354 930 A1

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre une étape supplémentaire d'alourdissement des composés soufrés légers, ladite étape étant effectuée avant la première désulfuration.

5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre au moins une étape supplémentaire de séparation de ladite coupe en au moins deux fractions dont :

- une fraction légère contenant une mineure partie des composés soufrés,

10 - une fraction lourde contenant la majeure partie des composés soufrés ,

au moins ladite fraction lourde étant ensuite traitée selon la première étape de désulfuration.

12. Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à des essences issues du craquage catalytique ou de la cokéfaction d'une charge lourde hydrocarbonée ou de vapocraquage.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 29 0618

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)
X	US 2001 047952 A1 (GROTEN WILLIBRORD A ET AL) 6 décembre 2001 (2001-12-06) * revendications 1-3,6 * * alinéa '0025! * * alinéa '0029! * * alinéa '0031! * * alinéa '0036! * * alinéa '0038! *	1-6,12	C10G65/04
D,A	EP 0 755 995 A (MITSUBISHI OIL CO) 29 janvier 1997 (1997-01-29) * revendications 1,7 * * colonne 6, ligne 11 - ligne 29 *	1-7,12	
A	US 6 231 753 B1 (MCKNIGHT CRAIG A ET AL) 15 mai 2001 (2001-05-15) * revendications 1,2,11 *	1-8,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 18 juillet 2003	Examineur De Herdt, O.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03/02 (P04C02)

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

EP 03 29 0618

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.

18-07-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001047952 A1	06-12-2001	US 6303020 B1	16-10-2001
		AU 4716601 A	20-08-2001
		CN 1425053 T	18-06-2003
		EG 22319 A	31-12-2002
		WO 0159032 A1	16-08-2001
EP 0755995 A	29-01-1997	JP 3387700 B2	17-03-2003
		JP 9040972 A	10-02-1997
		CA 2182060 A1	27-01-1997
		DE 69616197 D1	29-11-2001
		DE 69616197 T2	06-06-2002
		EP 0755995 A1	29-01-1997
		KR 173063 B1	20-03-1999
		SG 66319 A1	20-07-1999
		US 5906730 A	25-05-1999
US 6231753 B1	15-05-2001	US 6126814 A	03-10-2000
		AU 1658801 A	04-06-2001
		CA 2392003 A1	31-05-2001
		EP 1238042 A1	11-09-2002
		NO 20022437 A	23-05-2002
		WO 0138457 A1	31-05-2001
		AU 2252797 A	12-11-1997
		CA 2244374 A1	30-10-1997
		EP 0883663 A1	16-12-1998
		JP 2000505358 T	09-05-2000
		WO 9740120 A1	30-10-1997
		US 6409913 B1	25-06-2002
		US 6231754 B1	15-05-2001

EPO FORM P0460

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