



(11)

EP 1 369 468 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
04.10.2017 Bulletin 2017/40

(51) Int Cl.:
C10G 67/06 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **03291317.0**

(22) Date de dépôt: **02.06.2003**

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

Herstellungsverfahren von Kohlenwasserstoffen mit niedrigem Gehalt von Schwefel und von Stickstoff

Process of production of hydrocarbons with low content of sulfur and of nitrogen

(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**

(30) Priorité: **07.06.2002 FR 0207054**

(43) Date de publication de la demande:
10.12.2003 Bulletin 2003/50

(73) Titulaire: **Institut Français du Pétrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Marchal-George, Nathalie
69230 St Genis Laval (FR)**

- **Picard, Florent
69360 St Symphorien d'Ozon (FR)**
- **Uzio, Denis
78160 Marly le Roi (FR)**
- **Debuissechert, Quentin
92500 Rueil Malmaison (FR)**
- **Nocca, Jean Luc
Houston,
Texas 77077 (US)**

(56) Documents cités:
**US-A- 4 344 841 US-A- 5 730 860
US-A- 6 120 679 US-B1- 6 248 230**

EP 1 369 468 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

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, une teneur en soufre supérieure à 100 ppm poids et une teneur en azote supérieure à 20 ppm poids. Le procédé permet notamment de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre en réduisant les teneurs en soufre 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 contenant une teneur en soufre supérieure à 300 ppm poids ou même supérieure à 500 ppm, et une teneur en azote en générale supérieure à 50 ppm poids, voire supérieure à 100 ppm poids et de préférence supérieure à 150 ppm poids, voire 200 ppm poids ou même plus.

[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 et d'azote 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'hydrosulfuration.

[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'hydrosulfuration.

[0005] Lorsque l'essence est désulfurée de façon conventionnelle, les réactions de saturation des oléfines qui se produisent parallèlement aux réactions de transformation des composés soufrés en H_2S conduisent à une forte perte en octane. Dans un contexte de restriction des normes en soufre dans les essences, de tels procédés conduisent à des pertes en octane rédhibitoires. 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. Toutefois, l'impact des composés azotés sur l'activité et/ou la sélectivité des catalyseurs d'hydrosulfuration des essences est très peu connue.

[0006] On sait par contre, dans le cas de l'hydrotraitement des distillats moyens (gazole et kérosène), que la présence de composés azotés inhibe les réactions d'hydrosulfuration. Par exemple, il a été proposé un procédé de production de distillats moyens à faible teneur en soufre, comprenant une étape d'élimination de l'azote basique avant l'étape d'hydrotraitement (Proc. Int. Conf. Stab. Handi. Liq. Fuels, 7th, meeting date 2000, Vol.1, 153-163). Cette étape d'élimination de l'azote basique est dite nécessaire à l'obtention de forts taux de désulfuration. Toutefois, les problèmes techniques posés par l'hydrosulfuration des essences apparaissent différents de ceux posés par l'hydrosulfuration des distillats moyens notamment en raison des difficultés inhérentes à la présence de composés insaturés dans les essences et du problème spécifique de la perte d'octane précédemment décrit.

[0007] Ainsi dans le cas particulier des essences, le brevet US 6,120,679 enseigne à contrario une méthode de préparation des catalyseurs d'hydrosulfuration basée sur une étape de pré-traitement des catalyseurs par un composé azoté (pyridine).

[0008] Le brevet US 6,248,230 B1 présente une méthode dans laquelle les composés polaires naturels qui sont présents dans les fractions essences ayant des points d'ébullition compris entre 110 et 560°C sont partiellement éliminés par un procédé d'adsorption et éventuellement d'extraction par solvant afin d'améliorer le procédé catalytiques suivant en permettant d'obtenir des essences ayant des teneurs en Soufre inférieures à 50 ppm.

[0009] Les travaux effectués par le demandeur et objet de la présente demande ont aboutis à démontrer que la présence d'azote en quantité sensible, c'est à dire à des taux supérieurs à ceux précédemment décrits, avaient un effet non négligeable sur l'activité du catalyseur d'hydrosulfuration des essences et qu'en particulier la présence au delà d'un certain seuil de composés azotés basiques tels que par exemple la pyridine avait pour conséquence la dégradation non seulement de l'activité et mais aussi de la sélectivité des catalyseurs d'hydrosulfuration. En particulier, il a été trouvé par le demandeur que l'élimination dans certaines proportions de ces composés azotés avait un effet très sensible sur la décomposition des composés soufrés par le catalyseur, mais un effet relativement limité sur l'hydrogénation des composés insaturés. Selon un mode possible d'application de la présente invention, pour un même taux de saturation des oléfines en sortie de réacteur et pour une même température de fonctionnement du réacteur d'hydrosulfuration,

il sera ainsi possible d'augmenter l'activité du catalyseur grâce à une diminution préalable des composés azotés présents dans les essences. Selon un autre mode d'application de la présente invention, l'élimination des composés azotés basiques avant hydrodésulfuration permettra de limiter le taux de saturation des oléfines pour une teneur fixée en soufre en sortie de réacteur. La présente invention trouve ainsi particulièrement son application dans le traitement de coupes

essences présentant un fort taux de composés azotés.

[0010] De manière générale la présente invention se rapporte à un procédé permettant 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 50 ppm voire moins de 10 ppm selon les pays,
- de limiter la teneur en azote dans les essences,
- de contrôler les processus d'hydrogénation des oléfines au cours dudit procédé,
- de limiter par suite la perte d'indice octane liée aux procédés d'hydrodésulfuration,
- de maximiser la durée de vie des catalyseurs d'hydrodésulfuration en mettant en oeuvre les réacteurs d'hydrodésulfuration à plus basse température.

[0011] En résumé, le présent procédé de désulfuration propose une solution pour atteindre de forts taux de désulfuration, tout en limitant la perte en octane par hydrogénation des oléfines. Il en résulte la production d'une essence pauvre en soufre et de fort indice d'octane.

[0012] La présente invention est un procédé de désulfuration d'une charge essence selon la revendication 1. Le traitement de déazotation est effectué immédiatement avant ladite mise en contact (hydrodésulfuration).

[0013] Ainsi selon un premier mode de réalisation, par exemple lorsque ledit traitement est effectué immédiatement avant ladite mise en contact (étape e et éventuellement f), au moins une étape choisie dans le groupe constitué par :

- a) l'hydrogénation sélective des diènes contenus dans la charge,
- b) la transformation des composés soufrés légers contenus dans la charge,
- c) la séparation de ladite charge 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,

est effectuée avant ledit traitement de déazotation (étape d).

[0014] Avantagusement, ladite mise en contact (étape e est éventuellement f) est alors effectuée au moins et/ou préférentiellement avec la fraction lourde issue de l'étape c).

[0015] Selon un mode de réalisation alternatif, au moins une étape choisie dans le groupe constitué par :

- a) l'hydrogénation sélective des diènes contenus dans la charge,
- b) la transformation des composés soufrés légers contenus dans la charge,
- c) la séparation de ladite charge 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,

est effectuée entre ledit traitement de déazotation (étape d) et ladite mise en contact (étape e et éventuellement f).

[0016] Avantagusement, ladite mise en contact (hydrodésulfuration) est alors effectuée au moins et/ou préférentiellement avec la fraction lourde issue de l'étape c).

[0017] D'une manière préférée, ladite mise en contact est par exemple effectuée en au moins deux étapes e) et f), quel que soit le mode de réalisation envisagé.

[0018] En général, ledit catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un élément du groupe VIII de la classification périodique et avantagusement, ledit catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique.

[0019] Préférentiellement, ledit élément du groupe VIII de la classification est 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.

[0020] Les conditions de ladite mise en contact sont les suivantes : une température comprise entre 200°C et 450°C, une pression comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse spatiale horaire liquide comprise entre 1h⁻¹ et 10h⁻¹ et un rapport H₂/HC (rapport hydrogène sur hydrocarbures exprimé en litres par litre) compris entre 50 l/l et 500 l/l.

[0021] Le présent procédé est appliqué à des essences issues du craquage catalytique ou de la cokéfaction d'une charge lourde hydrocarbonée ou d'un vapocraquage.

[0022] L'invention sera mieux comprise à la lecture du mode de réalisation suivant, donnée à titre purement illustratif et non limitatif de l'invention :

[0023] Selon un mode de réalisation préféré mais non obligatoire de l'invention, la charge à désulfurer est prétraitée de manière facultative dans un enchaînement de réacteurs d'hydrogénation sélective des dioléfinés (étape a) et d'alourdissement des composés soufrés légers (étape b).

[0024] La charge ainsi éventuellement 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 100 ppm de soufre, de façon préférée, moins de 50 ppm de soufre, et de façon très préférée, moins de 20 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.

[0025] L'étape a) est optionnelle et est principalement destinée à éliminer les dioléfinés présentes dans l'essence. Cette étape permet notamment, de maximiser la durée de vie des catalyseurs utilisés dans les étapes situées en aval. Les étapes b) et c) sont également optionnelles, mais elles permettent, si elle sont effectuées avant l'étape e), de minimiser la perte en octane sur l'ensemble du procédé.

[0026] L'étape d) de déazotation est effectuée avant la mise en contact avec le catalyseur d'hydrodésulfuration (étapes e et/ou f) ou avant au moins une des étapes a), b), et/ou c), afin que le taux en composés azotés n'excède pas 20 ppm (exprimé en poids). Le procédé selon l'invention comprend au moins les deux étapes d) et e). L'étape d) correspond à une étape d'élimination au moins partielle de l'azote contenu dans les essences, l'étape e) correspond à une étape d'hydrotraitement de l'essence ainsi pré-traitée.

[0027] En général les conditions expérimentales de ces étapes a) à f) de prétraitement, de déazotation ou d'hydrodésulfuration sont les suivantes :

1°) Hydrogénation sélective (étape a) :

[0028] Cette étape optionnelle de pré-traitement 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 la grande majorité des diènes présents dans la coupe à traiter avant l'hydrotraitement. Les dioléfinés sont des précurseurs de gommes qui polymérisent dans les réacteurs d'hydrotraitement et en limitent leur durée de vie.

[0029] 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 sous une pression de 0,4 à 5 MPa, à une température de 50 à 250 °C, avec une vitesse spatiale horaire du liquide de 1 h⁻¹ à 10 h⁻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.

[0030] 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, et de préférence entre 120 et 210 °C.

[0031] La pression 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.

[0032] 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.

[0033] 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 moins de 2500 ppm et mieux moins de 1500 ppm. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après hydrogénation sélective peut même être réduite à moins de 250 ppm.

[0034] 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 à un léger gain du nombre d'octane (ou une compensation du nombre d'octane dû à la faible perte en oléfine). Ceci est dû au fait que les oléfines internes ont un indice d'octane généralement supérieur à celui des oléfines terminales.

[0035] Selon une réalisation de l'invention, l'étape d'hydrogénation des diènes se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée préférentiellement par la totalité de la charge et par la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

[0036] Certains composés azotés sont également transformés au cours de cette étape. C'est le cas, par exemple des nitriles peu basiques qui, par hydrogénation, sont transformés en amines qui présentent une basicité plus forte.

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

[0037] 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.

[0038] Cette étape optionnelle peut être éventuellement réalisée en même temps que l'étape a), dans le même lit réactionnel et par un même catalyseur. Par exemple, il peut être particulièrement avantageux d'opérer, lors de l'hydrogénation des dioléfiniques, dans des conditions telles qu'au moins une partie des composés sous forme de mercaptans soient transformés.

[0039] 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.

[0040] Les composés azotés présents dans l'essence sont également en partie alourdis au cours de cette étape. En effet, il a été trouvé par les inventeurs que les composés azotés présents dans la fraction PI (point initial)-60°C étaient transformés en composés azotés plus lourds de température d'ébullition supérieur à 60°C. L'étape b) rend donc possible une séparation d'une partie des composés azotés de la fraction PI-60°C.

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

[0041] Cette étape optionnelle, effectuée après les étapes a) et b), permet de produire une essence légère désulfurée, contenant en général moins de 5 ppm de mercaptans. Au cours de cette étape, l'essence est fractionnée en au moins deux fractions :

- une fraction légère contenant 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; cette fraction légère étant également appauvrie en composés azotés légers,
- une fraction lourde dans laquelle la majeure partie du soufre, c'est à dire la totalité du soufre qui ne se trouve pas dans l'essence légère, initialement présent dans la charge est concentrée.

[0042] 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.

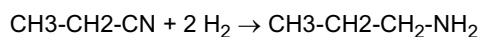
[0043] L'essence légère obtenue à l'issue de la séparation contient généralement au moins l'ensemble des oléfines à cinq atomes de carbone, de préférence les composés à cinq atomes de carbone et au moins 20 % des oléfines à six atomes de carbone. Généralement, cette fraction légère obtenue après les 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.

4°) Elimination de l'azote dans les essences : étape d)

[0044] Les composés azotés présents dans les essences appartiennent principalement aux familles suivantes : nitriles, amines, pyroles, pyridines et anilines. Ces composés sont généralement présents à hauteur de 20 à 400 ppm dans les essences. Ces composés sont pour la plus part basiques, ils sont donc éliminés par séparation en milieu acide. L'étape d'élimination de l'azote dans les essences consiste donc en un lavage de l'essence par une solution aqueuse contenant un composé acide. Parmi les acides utilisés, citons l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou

l'acide formique. Tout type d'acide soluble dans l'eau et dont l'acidité est suffisante pour protoner l'azote peut être utilisé pour cette opération. Cette opération est réalisée en mettant en contact l'essence à traiter avec l'acide, par exemple, dans une colonne de lavage. Les conditions de lavage sont optimisées pour que l'essence récupérée contienne moins de 20 ppm.

[0045] Un mode avantageux de réalisation de l'invention consiste à réaliser l'étape a) avant l'étape d). En effet, certains composés azotés tels que les nitriles sont transformés au cours de l'étape a) pour former les amines correspondantes. La réaction observée est la suivante :



[0046] Les amines étant plus basiques que les nitriles, leur extraction au cours de l'étape d) sera facilitée.

[0047] L'étape d) peut également comprendre une séparation, généralement par distillation, de l'essence à traiter. En effet, les composés basiques présents dans les essences de craquage sont concentrés dans la fraction lourde de l'essence. L'élimination de cette fraction lourde par distillation permet donc d'éliminer au moins partiellement les composés azotés basiques. Dans ce cas, l'étape d) qui consiste en une distillation produit au moins deux fractions :

- la fraction légère qui concentre les oléfines et qui est appauvrie en azote,
- la fraction lourde qui concentre l'azote basique et les aromatiques et qui est appauvrie en oléfines.

5°) Hydrodésulfuration des essences : étape e)

[0048] L'étape d'hydrodésulfuration (étape e) consiste à faire passer l'essence à traiter en présence d'hydrogène, sur un catalyseur d'hydrodésulfuration, à une température comprise entre 200°C et 350°C, de préférence entre 250°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 H₂/HC est compris entre 50 litres/litre (l/l) et 500 l/l, de préférence entre 100 l/l et 450 l/l, et de façon plus préférée entre 150 l/l et 400 l/l. Le rapport H₂/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. 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 désiré. Les effluents issus de cette étape d'hydrodésulfuration sont l'essence partiellement désulfurée, l'hydrogène résiduel et l'H₂S produit par décomposition des composés soufrés.

[0049] Les catalyseurs utilisés au cours de l'étape e) comprend au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB sur un support approprié.

[0050] 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.

[0051] 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 200 m²/g, de manière plus préférée inférieure à 180 m²/g, et de manière très préférée inférieure à 150 m²/g.

[0052] Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. 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. La sulfuration consiste à passer 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.

6°) Hydrodésulfuration des essences : étape f)

[0053] L'étape d'hydrodésulfuration e) peut être suivie d'une étape supplémentaire visant à améliorer le taux de désulfuration final. Cette étape est réalisée obligatoirement après l'étape e) et peut être réalisée avec ou sans élimination intermédiaire d'H₂S. L'étape f) comprend au moins une étape de décomposition des composés soufrés saturés issus de l'étape e). Ces composés soufrés sont transformés en H₂S sur un catalyseur et dans des conditions telles que les

oléfines sont très peu hydrogénées. Le taux d'hydrogénation (saturation) des oléfines dans cette étape est généralement inférieure à 20 %, et de façon préférée, inférieure à 10 %.

[0054] Cette étape d'hydrodésulfuration (étape f) consiste généralement à faire passer l'essence à traiter en présence d'hydrogène, sur un catalyseur d'hydrodésulfuration, à une température comprise entre 250°C et 450°C, de préférence entre 300°C et 360°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 1 h⁻¹ et 5 h⁻¹, le rapport H₂/HC est compris entre 50 litres/litre (l/l) et 500 l/l, de préférence entre 100 l/l et 450 l/l, et de façon plus préférée entre 150 l/l et 400 l/l. Dans ces conditions, la réaction a lieu en phase gazeuse. 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 désiré.

[0055] Le catalyseur utilisé au cours de l'étape e) comprend au moins un élément du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène et le tungstène.

[0056] La teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est généralement comprise entre 1 et 60 % poids, préférentiellement entre 1 et 40 % poids.

[0057] 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. Le catalyseur selon l'invention présente, de préférence, une surface spécifique comprise entre 25 et 350 m²/g.

[0058] Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. 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. La sulfuration consiste à passer 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.

[0059] L'intérêt et les avantages de la présente invention sont mis en évidence par la comparaison de l'exemple 1 selon l'art antérieur, et de l'exemple 2, conforme à l'invention.

Exemple 1 (selon l'art antérieur) :

[0060] L'exemple 1 se rapporte à un procédé de désulfuration sans élimination préliminaire de l'azote.

[0061] Un catalyseur A d'hydrodésulfuration est obtenu par imprégnation d'une alumine de transition se présentant sous forme de billes de surface spécifique de 130 m²/g et de volume poreux 1,04 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.

[0062] 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.

[0063] La charge traitée est une essence de craquage catalytique de point initial d'ébullition est de 50°C et de point final de 225°C. Sa teneur en soufre est de 1450 ppm poids et son indice de brome (IBr) est 69 g/100 g. Cette essence présente une teneur en azote de 180 ppm d'azote dont 165 ppm d'azote basique (par azote basique on entend l'azote compris dans des composés comprenant un groupement azoté présentant un caractère basique). L'azote total est dosé par la méthode ASTM4629, et l'azote basique est dosé par la méthode ASTM4739.

[0064] Cette charge est traitée sur le catalyseur A, sous une pression de 2 MPa, un rapport H₂/HC de 300 l/l et une WH 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 poids)	Taux de désulfuration (HDS - %)	IBr de l'essence désulfurée (g/100 g)	Taux de saturation des oléfines (HDO - %)
280	292	79,9	49,2	28,7
290	165	88,6	45,6	33,9
300	108	92,6	38,97	43,6

[0065] Selon cet exemple, il apparaît difficile d'atteindre pour une telle charge de faibles teneurs en soufre dans les effluents. A 300°C, la teneur en soufre de l'effluent est ainsi supérieure à 100 ppm pour un taux de saturation des oléfines

de près de 44 %.

Exemple 2: selon l'invention

[0066] L'exemple 2 est réalisé selon l'invention, c'est à dire que les composés azotés basiques sont majoritairement éliminés au cours d'une étape de lavage acide, avant l'étape de désulfuration.

[0067] La charge traitée est la même que celle de l'exemple 1. Cette essence contient 180 ppm d'azote dont 165 ppm d'azote basique. 50 kg de cette essence est mélangée, dans un réacteur discontinu (ou batch selon la terminaison anglo-saxonne), à 100 kg d'une solution d'acide sulfurique concentrée à 10 % poids dans de l'eau distillée. Le mélange est agité pendant 15 minutes puis laissée en décantation. La phase aqueuse qui se retrouve dans la partie basse du réacteur est soutirée. L'essence restante est lavée par 50 kg d'eau distillée. Après décantation, l'eau est séparée de l'essence.

[0068] Il a été analysé que l'essence ainsi produite présente une teneur en azote de 12 ppm dont 0 ppm d'azote basique.

[0069] Le réacteur utilisé dans l'exemple 1 est chargé de catalyseur A frais et sulfuré selon la même procédure que l'exemple 1.

[0070] Cette charge est traitée sur le catalyseur A, sous une pression de 2 MPa, un rapport H_2/HC de 300 l/l et une WH de 2 h⁻¹. Les conditions opératoires appliquées pour l'exemple 2 sont identiques aux conditions opératoires de l'exemple 1. Le tableau 2 montre l'influence de la température sur les taux de désulfuration et saturation des oléfines.

Tableau 2

Température (°C)	Teneur en soufre de l'essence désulfurée (ppm poids)	Taux de désulfuration (HDS - %)	IBr de l'essence désulfurée (g/100 g)	Taux de saturation des oléfines (HDO - %)
280	160	89,0	48,2	30,1
290	97	93,3	43,1	37,5
300	59	95,9	37,4	45,8

[0071] Pour les mêmes conditions opératoires, le taux de désulfuration atteint par le procédé selon l'invention est plus élevé que celui de l'exemple 1. Par contre, les taux de saturation des oléfines sont comparables. Il en résulte, qu'un procédé de désulfuration réalisée selon l'invention permet une augmentation de la sélectivité du catalyseur employé : les pertes en oléfines et donc en indice d'octane (mesurées à taux de désulfuration constant) sont plus faibles lorsque l'essence est débarrassée au moins en partie des composés azotés avant désulfuration que lorsqu'elle est traitée directement.

[0072] La diminution du taux d'azote dans les essences avant hydrodésulfuration entraîne par ailleurs une amélioration sensible de l'activité du catalyseur. Cette augmentation permettra par exemple de minimiser les phénomènes de désactivation et de maximiser ainsi la durée de vie des catalyseurs d'hydrodésulfuration en travaillant à plus basse température.

Revendications

1. Procédé de désulfuration d'une charge essence par un catalyseur d'hydrodésulfuration dans lequel ladite charge est issue du craquage catalytique ou de la cokéfaction d'une charge lourde hydrocarbonée ou d'un vapocraquage et comprend au moins 150 ppm poids de composés soufrés, dans lequel ladite charge est soumise à un traitement préalable de déazotation consistant en un lavage de l'essence par une solution aqueuse contenant un composé acide, ce traitement de déazotation étant réalisé dans des conditions telles que le taux de composés azotés présent au sein de ladite charge au moment de la mise en contact avec ledit catalyseur d'hydrodésulfuration n'excède pas 20 ppm poids, et dans lequel la mise en contact avec le catalyseur d'hydrodésulfuration est effectuée à une température comprise entre 200°C et 450°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.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit traitement préalable de déazotation est effectuée immédiatement avant ladite mise en contact.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel au moins une étape choisie dans le groupe constitué par :

- a) l'hydrogénation sélective des diènes contenus dans la charge,
- b) la transformation des composés soufrés légers contenus dans la charge,
- c) la séparation de ladite charge 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,

est effectuée entre ledit traitement de déazotation (étape d) et ladite mise en contact avec le catalyseur d'hydrodésulfuration (étapes e et éventuellement f).

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel ladite mise en contact est effectuée au moins avec la fraction lourde issue de l'étape c).

5. Procédé selon la revendication 2 dans lequel au moins une étape choisie dans le groupe constitué par :

- a) l'hydrogénation sélective des diènes contenus dans la charge,
- b) la transformation des composés soufrés légers contenus dans la charge,
- c) la séparation de ladite charge 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,

est effectuée avant ledit traitement de déazotation (étape d).

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la mise en contact avec le catalyseur d'hydrodésulfuration est effectuée au moins avec la fraction lourde issue de l'étape c).

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite mise en contact est effectuée en au moins deux étapes e) et f).

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un élément du groupe VIII de la classification périodique.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel ledit catalyseur comprend 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entschwefelung einer Benzincharge durch einen Hydroentschwefelungskatalysator, bei dem die Charge vom katalytischen Cracken oder von der Verkokung einer schweren Kohlenwasserstoffcharge oder einem Dampfcracken stammt und mindestens 150 Gewichts-ppm an Schwefelverbindungen umfasst, bei dem die Charge einer vorherigen Entstickungsbehandlung unterzogen wird, die in einem Waschen des Benzins mit einer wässrigen Lösung, die eine saure Verbindung enthält, besteht, wobei diese Entstickungsbehandlung unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, dass der Gehalt an Stickstoffverbindungen, die in der Charge zum Zeitpunkt der Kontaktierung mit dem Hydroentschwefelungskatalysator vorhanden ist, 20 Gewichts-ppm nicht überschreitet, und bei dem die Kontaktnahme mit dem Hydroentschwefelungskatalysator bei einer Temperatur zwischen 200 °C und 450 °C unter einem Druck zwischen 1 und 3 MPa, bei einer Raumgeschwindigkeit der Flüssigkeit pro Stunde zwischen 1 h⁻¹ und 10 h⁻¹ und mit einem Verhältnis H₂/HC zwischen 50 1/1 und 500 1/1 erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die vorherige Entstickungsbehandlung unmittelbar vor der Kontaktierung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens ein Schritt, der in folgender Gruppe ausgewählt ist:

- a) selektive Hydrierung der in der Charge enthaltenen Diene,
- b) Umwandlung der in der Charge enthaltenen leichten Schwefelverbindungen,
- c) Trennung der Charge in mindestens zwei Fraktionen, darunter:

- eine leichte Fraktion, die einen kleinen Teil der Schwefelverbindungen enthält,
- eine schwere Fraktion, die den Großteil der Schwefelverbindungen enthält,

zwischen der Entstickungsbehandlung (Schritt d) und der Kontaktierung mit dem Hydroentschwefelungskatalysator (Schritte e und eventuell f) durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Kontaktierung mindestens mit der aus Schritt c) stammenden schweren Fraktion erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem mindestens ein Schritt, der in folgender Gruppe ausgewählt ist:

- a) selektive Hydrierung der in der Charge enthaltenen Diene,
- b) Umwandlung der in der Charge enthaltenen leichten Schwefelverbindungen,
- c) Trennung der Charge in mindestens zwei Fraktionen, darunter:

- eine leichte Fraktion, die einen kleinen Teil der Schwefelverbindungen enthält,
- eine schwere Fraktion, die den Großteil der Schwefelverbindungen enthält,

vor der Entstickungsbehandlung (Schritt d) durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Kontaktierung mit dem Hydroentschwefelungskatalysator mindestens mit der aus Schritt c) stammenden schweren Fraktion erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Kontaktierung in mindestens zwei Schritten e) und f) erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Hydroentschwefelungskatalysator mindestens ein Element der Gruppe VIII des Periodensystems umfasst.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Hydroentschwefelungskatalysator mindestens ein Element der Gruppe VIB des Periodensystems umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, bei dem der Katalysator mindestens ein Element der Gruppe VIII des Periodensystems umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, die von Nickel und Kobalt gebildet ist, und mindestens ein Element der Gruppe VIB des Periodensystems umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, die von Molybdän und Wolfram gebildet ist.

Claims

1. A process for desulphurising a petrol feed by a hydrodesulphurisation catalyst in which said feed results from catalytic cracking or from coking of a heavy hydrocarbon feed or from steam cracking and comprises at least 150 ppm by weight of sulphur-bearing compounds, in which said feed is subjected to a prior denitrogenation treatment consisting of washing of the petrol by an aqueous solution containing an acid compound, said denitrogenation treatment being carried out under conditions such that the proportion of nitrogen-bearing compounds present in said feed when it is brought into contact with said hydrodesulphurisation catalyst does not exceed 20 ppm by weight, and in which said contact with the hydrodesulphurisation catalyst is carried out at a temperature of between 200°C and 450°C, under a pressure of between 1 and 3 MPa, at a liquid hourly space velocity of between 1h⁻¹ and 10h⁻¹, and with an H₂/HC ratio of between 50 l/l and 500 l/l.

2. A process according to claim 1 in which said prior denitrogenation treatment is carried out immediately prior to said contact.

3. A process according to claim 1 in which at least one step selected from the group formed by:

- a) selective hydrogenation of the dienes contained in the feed;
- b) transformation of the light sulphur-bearing compounds contained in the feed;
- c) separation of said feed into at least two fractions including:

- a light fraction containing a minor portion of the sulphur-bearing compounds;
- a heavy fraction containing the major portion of the sulphur-bearing compounds;

is carried out between said denitrogenation treatment (step d)) and said contact with the hydrodesulphurisation catalyst (step e and possibly step f))

4. A process according to claim 3 in which said contact is made at least with the heavy fraction from step c).

5. A process according to claim 2 in which at least one step selected from the group formed by:

- a) selective hydrogenation of the dienes contained in the feed;
- b) transformation of the light sulphur-bearing compounds contained in the feed;
- c) separation of said feed into at least two fractions including:

- a light fraction containing a minor portion of the sulphur-bearing compounds;
- a heavy fraction containing the major portion of the sulphur-bearing compounds;

is carried out prior to said denitrogenation treatment (step d).

6. A process according to claim 5 in which contact with the hydrodesulphurisation catalyst is made at least with the heavy fraction from step c).

7. A process according to one of the preceding claims in which said contact is made in at least two steps e) and f).

8. A process according to one of the preceding claims in which said hydrodesulphurization catalyst comprises at least one element from group VII of the periodic table.

9. A process according to one of the preceding claims in which said hydrodesulphurization catalyst comprises at least one element from group VIB of the periodic table.

10. A process according to claim 8 or claim 9 in which said catalyst comprises at least one element from group VIII of the periodic table selected from the group formed by nickel and cobalt and at least one element from group VIB of the periodic table selected from the group formed by molybdenum and tungsten.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 6120679 A [0007]
- US 6248230 B1 [0008]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *Proc. Int. Conf. Stab. Handi. Liq. Fuels*, 2000, vol. 1, 153-163 [0006]