



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 474 499 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
17.08.2005 Bulletin 2005/33

(21) Numéro de dépôt: **03709894.4**

(22) Date de dépôt: **22.01.2003**

(51) Int Cl.7: **C10G 69/12, C10G 29/20**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/000203

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/066778 (14.08.2003 Gazette 2003/33)

(54) **PROCEDE INTEGRE DE DESULFURATION D UN EFFLUENT DE CRAQUAGE O U DE
VAPOCRAQUAGE D HYDROCARBURES**

INTEGRIERTES VERFAHREN ZUR ENTSCHEWELUNG EINES ABFLUSSES VOM CRACKEN
ODER DAMPFCRACKEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN.

INTEGRAL METHOD FOR DESULPHURIZATION OF A HYDROCARBON CRACKING OR STEAM
CRACKING EFFLUENT

(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 SE SI SK TR**

(30) Priorité: **07.02.2002 FR 0201531**

(43) Date de publication de la demande:
10.11.2004 Bulletin 2004/46

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

(72) Inventeurs:
• **BRIOT, Patrick
F-38260 Pommier de Beaurepaire (FR)**

- **BOUCOT, Pierre
F-69360 Ternay (FR)**
- **FORESTIERE, Alain
F-69390 Vernaison (FR)**
- **MARCHAL-GEORGE, Nathalie
F-69230 Saint Genis Laval (FR)**
- **PICARD, Florent
F-69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 1 077 247 WO-A-01/96498
US-A- 5 599 441 US-A- 5 863 419
US-A- 6 024 865

EP 1 474 499 B1

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

Description

[0001] WO-A-0 196 498, US-A-5 599 441 et US-A-6 024 865 concernent la desulfuration d'essences.

[0002] La présente invention concerne un procédé pour désulfurer des coupes hydrocarbonées contenant des oléfines et du soufre au moins en partie sous forme de composés thiophéniques ou benzothiophéniques. Habituellement la teneur en oléfines des coupes hydrocarbonées que l'on souhaite désulfurer est d'au moins 3 % en poids et les teneurs de ces coupes en composés thiophéniques ou benzothiophéniques au moins supérieures à 5 ppm et pouvant aller jusqu'à 3 % en poids de soufre.

[0003] Le point d'ébullition final de la coupe hydrocarbonée que l'on traite habituellement dans le cadre de la présente invention est généralement inférieur ou égal à 350° C. Cette coupe peut contenir du benzène. Il s'agit donc le plus souvent d'une coupe essence provenant soit en totalité, soit en partie (de préférence au moins 10 % en poids), de tout procédé de conversion d'hydrocarbures connu de l'homme du métier.

[0004] La charge est généralement choisie dans le groupe constitué par les effluents d'une unité de craquage catalytique, de craquage à la vapeur ou de production de coke (coking selon la terminologie anglo-saxonne).

[0005] Selon l'invention on traite en particulier les essences provenant de procédés de craquage (le plus souvent d'un procédé de craquage catalytique) qui constituent habituellement en France environ 40 % en poids du mélange d'essence stocké dans la raffinerie «pool selon la terminologie anglo-saxonne». Elles sont plus particulièrement intéressantes car elles possèdent des teneurs importantes en hydrocarbures insaturés de type oléfinique. Ces oléfines confèrent à ces essences des indices d'octane élevés. Cependant, elles possèdent une teneur parfois importante en soufre souvent comprise entre 0,05 % et 1 % en poids. Dans les spécifications européennes, la teneur en soufre dans les essences pour la commercialisation ne doit pas dépasser 50 ppm en poids voire 10 ppm en poids dans un proche futur.

[0006] Pour atteindre cet objectif, il est le plus souvent utilisé un procédé d'hydrodésulfuration classique. Ce procédé bien connu de l'homme du métier consiste à hydrogéner ces produits afin d'éliminer le soufre sous forme gazeuse ou H₂S. L'inconvénient des différents procédés d'hydrodésulfuration actuellement utilisés est qu'ils hydrogènent aussi les oléfines quels que soient les catalyseurs employés. Cette hydrogénation des oléfines se traduit par une baisse de l'indice d'octane, propriété très importante pour le raffineur.

[0007] Le procédé de la présente invention comprend une étape ayant pour but d'alourdir sélectivement les composés soufrés contenus dans ces essences permettant ainsi de les séparer des oléfines par distillation. Il ne reste plus ensuite qu'à traiter par un gaz contenant de l'hydrogène une coupe enrichie en soufre et appauvrie en oléfines. L'autre coupe (plus légère) appauvrie en soufre et contenant des oléfines ne subit pas d'hydrogénation et conserve donc ses propriétés anti-détonantes.

[0008] La présente invention peut permettre de ne pas procéder à l'élimination préalable des composés azotés, généralement basiques, présents dans les charges à traiter, par un lavage à l'acide ou par utilisation d'un lit de garde. La présence de tels composés obligerait, soit à utiliser un tout autre type d'enchaînements, soit en particulier dans le cas où l'on souhaite éliminer le thiophène ou les composés thiophéniques, à se débarrasser de ces composés azotés basiques, par un lavage à l'acide ou par utilisation d'un lit de garde contenant habituellement un adsorbant spécifique.

[0009] Le schéma de la figure 1 est présent pour servir d'exemple et pour expliquer le principe de fonctionnement d'un mode particulier de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

[0010] L'essence (ou α) pouvant contenir des dioléfiniques est injectée par la ligne 1 dans une unité (A) d'hydrogénation des dioléfiniques. Cette étape a), ainsi que l'étape c) décrites ci-après sont des étapes facultatives si la charge est dépourvue de dioléfiniques. L'hydrogène est injecté par la ligne 2. La charge et l'hydrogène sont mis en contact avec un catalyseur d'hydrogénation. Cette étape d'hydrogénation des dioléfiniques est connue de l'homme du métier. Au cours de cette étape a) il se produit souvent une élimination au moins partielle des composés soufrés légers tels que les mercaptans, ayant une température d'ébullition inférieure à celle du thiophène, par addition de ces composés sur des composés oléfiniques présents dans la charge à traiter.

[0011] Après l'hydrogénation, l'effluent 3 est envoyé dans une unité B de séparation (étape b)) qui peut être un ballon de vaporisation, une colonne de séparation donnant un produit de tête et un produit de fond (splitter selon la dénomination anglo-saxonne) ou une colonne de distillation afin de séparer les effluents en au moins deux coupes:

- une coupe 4 dite légère (ou β) dont les points d'ébullition sont souvent inférieurs à 60° C. Cette température est donnée à titre indicatif, il s'agit en fait préférentiellement de la température maximale pour laquelle la teneur en soufre de la coupe légère est inférieure à 50 ppm en poids,
- une coupe 7 dite lourde (ou γ) dont les points d'ébullition sont supérieurs à ceux de la coupe β , donc habituellement supérieurs à 60° C.

[0012] La coupe légère β est ensuite injectée dans une zone de séparation gaz/liquide (étape c)) telle que par exem-

ple un ballon de séparation gaz/liquide afin de séparer :

- une fraction gazeuse contenant l'hydrogène non consommé et de l'H₂S s'il s'en est formé au cours de l'étape a), évacuée par la ligne 5,
- une fraction contenant des oléfines possédant habituellement au moins 5 atomes de carbone dans leur molécule et généralement de 5 à 7 atomes de carbone, évacuée par la ligne 6.

[0013] Ladite fraction 6 contenant des oléfines pourra par exemple selon l'invention être utilisée comme charge ou comme complément de la charge dans l'étape e) d'alkylation décrite dans la suite de la description.

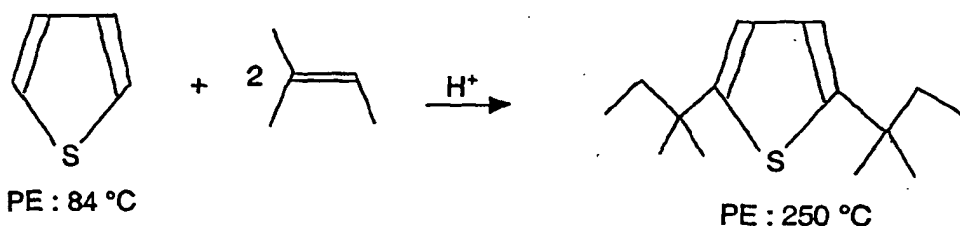
[0014] La coupe dite lourde (ou γ) c'est-à-dire la coupe dont la température d'ébullition commençante est supérieure à la température d'ébullition initiale de la coupe β , donc habituellement supérieure à 60°C est transportée par la ligne 7 dans une zone D de séparation (étape d)) telle que par exemple une colonne de distillation ou tout autre moyen de séparation capable de séparer cette coupe en deux coupes distinctes :

- une coupe 9 (ou η) de point initial de distillation sensiblement égal au point initial d'ébullition de la coupe γ et à titre d'exemple supérieur ou égal à 60° C et de point final d'environ 90° C à environ 180° C telle que par exemple une coupe 60° C-180° C (voire 60° C-150° C ou 60° C-115° C). Ces températures données à titre de repère correspondent aux températures d'ébullition de composés chimiques particuliers ou d'azéotropes à minima contenus dans cette coupe. Ainsi sous la pression atmosphérique (environ 0,1 MPa), 60° C est la température d'ébullition d'un azéotrope du thiophène avec des oléfines en C6, 115° C est la température d'ébullition de la pyridine et 180°C correspond à la température d'ébullition de l'aniline,
- une coupe 8 plus lourde (ou ϕ) dont le point initial de distillation correspond au point final de la coupe précédente par exemple le point final de cette coupe ϕ est supérieure à 115° C (voire 150° C ou 180° C).

[0015] La coupe lourde (ou ϕ), dont la température d'ébullition initiale est préférentiellement supérieure à 115° C ou 150° C voire 180° C, ne contient que peu d'oléfines. Cette coupe concentre la majorité (c'est-à-dire au moins 50 % et souvent au moins 80 % en poids) des composés azotés basiques contenus dans l'essence initiale. Cette coupe est ensuite envoyée (étape h)) à une unité H d'hydrodésulfuration classique et connue de l'homme du métier.

[0016] La coupe légère 9 (ou η) dont les points d'ébullition sont habituellement compris entre 60° C et 180° C (voire 150° C ou 115° C) est envoyée, éventuellement après mélange avec une partie des oléfines venant de la ligne 10 dans une unité E d'alkylation (étape e)). Des oléfines peuvent être introduites si nécessaire par la ligne 20 dans l'unité E d'alkylation. Lesdites oléfines comprennent généralement de 2 à 10 atomes de carbone, souvent de 3 à 7 et préférentiellement de 3 à 5 atomes de carbone.

[0017] Les composés thiophéniques et les mercaptans contenus dans la coupe 60° C-180° C ou 60° C-150°C ou 60°C- 115° C vont réagir au moins en partie et souvent en majorité soit généralement à plus de 50 % et même à plus de 95 % avec les oléfines pour former des alkyls thiophènes et des sulfures selon la réaction suivante pour le thiophène :



[0018] Ces composés de poids moléculaires plus élevés sont surtout caractérisés par des températures d'ébullition plus élevées que celles qu'ils avaient avant alkylation. Ainsi la température théorique d'ébullition du thiophène qui est sous pression atmosphérique de 84° C se trouve déplacée vers 250° C pour les alkyls thiophènes.

[0019] Cette étape e) d'alkylation est effectuée en présence d'un catalyseur acide. Ce catalyseur peut être indifféremment une résine, une silice-alumine, une zéolithe, une argile ou tout silico-aluminate présentant une acidité quelconque (éventuellement apportée par l'absorption d'acides sur ce support). La vitesse volumique horaire : volume de charge injecté par heure sur le volume de catalyseur est préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10 h⁻¹ (litre/litre/heure) et très préférentiellement d'environ 0,5 à environ 4 h⁻¹. Plus précisément, cette étape d'alkylation est habituellement effectuée en présence d'au moins un catalyseur acide choisi dans le groupe formé par les silice-alumines, les

silicoaluminates les titanosilicates, les mixtes alumine titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique organosoluble ou aquosoluble (choisi le plus souvent dans le groupe formé par les alkyls et/ou les alcoxy métaux d'au moins un élément des groupes IVA, IVB, VA, tels que titane, zirconium silicium, germanium, étain, tantale, niobium) sur au moins un oxyde minéral tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange) la silice, les silices-alumines, les silices titane, les silices zircone ou tout autre solide présentant une acidité quelconque. Un mode particulier de réalisation de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux catalyseurs tels que ceux mentionnés ci-avant dans des proportions en volume variant de 95/5 à 5/95 préférentiellement 85/15 à 15/85 et très préférentiellement 70/30 à 30/70. On peut également utiliser de l'acide sulfurique supporté ou de l'acide phosphorique supporté. Dans ce cas le support est habituellement un support minéral tel que par exemple l'un de ceux cités ci-devant et plus particulièrement la silice, l'alumine ou une silice-alumine.

[0020] La température pour cette étape est habituellement d'environ 30° C à environ 250° C, et le plus souvent d'environ 50° C à environ 220° C, voire environ 50° C à environ 190° C et même 50° C à 180° C selon le type de catalyseur et/ou la force de l'acidité du catalyseur. Ainsi pour une résine acide organique de type échangeuse d'ions, la température est d'environ 50° C à environ 150° C de préférence d'environ 50° C à environ 120° C, voire d'environ 50° C à environ 110° C. Dans le cas d'une zéolithe, l'étape d'alkylation est en général réalisée à une température comprise entre environ 50° C et environ 200° C, de préférence comprise entre environ 50° C et environ 180° C, et de manière plus préférée comprise entre 80° C et 150° C.

[0021] Le rapport molaire oléfines sur la somme (thiophène + composés thiophéniques) présents dans la coupe est d'environ 0,1 à environ 2000 mole/mole de préférence d'environ 0,5 à environ 1000 mole/mole.

[0022] La pression de cette étape est telle que la charge se trouve sous forme liquide dans les conditions de température et de pression soit à une pression habituellement supérieure à 0,5 MPa. Dans un premier aspect de l'invention, la coupe (η'), issue de l'alkylation, est envoyée par la ligne 11 dans une colonne de distillation ou dans toute autre unité F de séparation connue de l'homme du métier pour permettre sa séparation en au moins deux fractions (étape f) :

- une coupe λ (ligne 12) de point initial 60° C et de point final d'environ 90° C à environ 180° C telle que par exemple une coupe 60° C-180° C (voire 60° C-150° C ou 60° C-100° C appauvrie en composés thiophéniques et en mercaptans donc appauvrie en soufre qui est recueillie par la ligne 12,
- une coupe μ (ligne 13) dont le point initial correspond au point final de la coupe précédente, par exemple les températures d'ébullition de cette coupe μ sont supérieures à 100° C (voire 150° C ou 180° C). Cette coupe est envoyée dans une unité G d'hydrocraquage (étape g)).

[0023] La coupe \bullet , arrivant par la ligne 13, va être mélangée à de l'hydrogène introduit par la ligne 14. Ce mélange rentre dans l'unité G d'hydrocraquage qui contient un catalyseur acide. Ce catalyseur peut être indifféremment une résine, une zéolithe, une argile, une silice-alumine ou tout silico-aluminate. La vitesse volumique horaire : volume de charge injecté par heure sur le volume de catalyseur est préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10 h⁻¹ (litre/litre/heure) et plus préférentiellement d'environ 0,5 à environ 4 h⁻¹. Plus précisément, cette étape g) d'hydrocraquage est habituellement effectuée en présence d'au moins un catalyseur acide choisi dans le groupe formé par les silice-alumines, les silicoaluminates les titanosilicates, les mixtes alumine titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique organosoluble ou aquosoluble (choisi le plus souvent dans le groupe formé par les alkyls et/ou les alcoxy métaux d'au moins un élément des groupes IVA, IVB, VA, tels que titane, zirconium silicium, germanium, étain, tantale, niobium) sur au moins un oxyde minéral tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices-alumines, les silices titane, les silices zircone ou tout autre solide acide. Le catalyseur que l'on emploie peut également contenir des métaux généralement sous forme de sulfures tels que par exemple des métaux non nobles du groupe VIII et/ou des métaux du groupe VIB. Parmi ces métaux ceux les plus souvent employés sont le nickel, le cobalt, le molybdène et le tungstène. Un mode particulier de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux catalyseurs tels que ceux mentionnés ci-avant dans des proportions volumique variant de 95/5 à 5/95 préférentiellement 85/15 à 15/85 et très préférentiellement 70/30 à 30/70. On peut également utiliser de l'acide sulfurique supporté ou de l'acide phosphorique supporté. Dans ce cas le support est habituellement un support minéral tel que par exemple l'un de ceux cité ci-devant et plus particulièrement la silice, l'alumine ou une silice-alumine.

[0024] La température pour cette étape est d'environ 30° C à environ 500° C, souvent d'environ 60° C à environ 400° C et le plus souvent d'environ 100° C à environ 400° C, voire environ 200° C à environ 400° C selon le type de catalyseur ou la force de l'acidité du catalyseur. Ainsi pour une zéolithe Y, la température est d'environ 80° C à environ 400° C de préférence d'environ 100° C à environ 380° C, voire environ 130° C à environ 360° C ou même 200° C à 350° C.

[0025] Pour une silice, une alumine ou une silice-alumine, la température est généralement comprise entre environ 200° C et environ 400° C, de préférence comprise entre environ 220° C et environ 400° C, de manière plus préférée

comprise entre environ 240° C et environ 390° C.

[0026] Dans le cas de l'acide sulfurique ou phosphorique supporté, la température d'hydrocraquage est généralement comprise entre environ 200° C et environ 400° C, de préférence entre environ 220° C et environ 390° C et de manière plus préférée comprise entre environ 220° C et 380° C.

[0027] Ainsi, de préférence, l'hydrocraquage est réalisé à une température supérieure à 200° C, quelque soit le solide acide utilisé, alors que l'étape d'alkylation est réalisée à une température de préférence inférieure à 200° C et de manière plus préférée inférieure à 190° C voire à 180° C quelle que soit la nature du solide acide.

[0028] Cette unité d'hydrocraquage va transformer les di-alkyls thiophènes, précédemment formés dans l'unité E d'alkylation de l'étape e) en thiophène et en isoparaffines légères ou isomériser les di-alkyls thiophènes. En effet, ces composés di-alkyls thiophènes sont des composés très encombrés stériquement et où le soufre est peu sensible à l'hydrogénolyse. Après hydrocraquage ou isomérisation le thiophène formé est alors facilement hydrogénéolysé au moyen d'un hydrotraitement classique connu de l'homme du métier au cours de l'étape h) subséquente. Les produits en sortie de l'unité G d'hydrocraquage (étape g)) sont envoyés, par la ligne 15, après mélange avec la coupe ϕ définie précédemment provenant de la ligne 8 et de l'hydrogène provenant de la ligne 16 dans une zone H d'hydrotraitement classique (étape h)). L'étape h) d'hydrotraitement est habituellement effectuée en présence d'un catalyseur classique d'hydrotraitement choisi de préférence dans le groupe formé par les catalyseurs comprenant un support minéral (tel que par exemple la silice, l'alumine ou une silice-alumine) et comprenant au moins un métal de préférence non noble du groupe VIII (par exemple nickel, cobalt) et/ou au moins un métal du groupe VIB (par exemple molybdène, tungstène). Le plus souvent le catalyseur comprendra un support à base d'alumine, au moins un métal non noble du groupe VIII et au moins du groupe VIB. On utilisera par exemple un catalyseur comprenant sur un support d'alumine, du cobalt et du molybdène.

[0029] L'essence totale, résultant du mélange des coupes adéquates, c'est-à-dire des coupes alimentées par les lignes 6, 12 et 17, contient habituellement moins de 50 ppm en poids de soufre (elle contient souvent moins de 40 ppm en poids de soufre).

[0030] Le présent procédé permet de traiter les charges contenant des composés azotés contrairement aux procédés selon l'art antérieur. Le point de coupe de l'étape d) est adapté en fonction de la teneur en composés azotés basiques admissible sur le catalyseur acide de l'étape e). Ces composés azotés basiques se retrouvent ainsi dans la fraction lourde sortant de la zone D de séparation de l'étape d) par la ligne 8.

[0031] Les composés azotés plus lourds dont le plus léger est la pyridine ont une température d'ébullition supérieure à 110° C. Ils sont donc éliminés par exemple par distillation (étape d), ligne 8). Ils se retrouvent en fond de colonne et sont envoyés directement à l'hydrotraitement (étape h)).

[0032] La charge η qui est alors envoyée à l'alkylation (préférentiellement une coupe 60° C-180° C ou 60° C-150° C ou 60° C-115° C) se trouve alors débarrassée, presque en totalité, des composés azotés basiques, de préférence sans qu'il ait été nécessaire de faire appel à un lavage à l'acide ou à un lit de garde. On ne sortirait cependant pas du cadre de la présente invention en effectuant un traitement de la charge avant son introduction dans la zone d'alkylation permettant d'éliminer les composés azotés et en particulier les composés azotés basiques qu'elle renferme éventuellement encore.

[0033] Le présent procédé présente ainsi des avantages par rapport aux procédés de l'art antérieur :

- vis à vis des problème liés aux composés azotés : en particulier dans le cas des mises en oeuvres particulières décrites en liaison avec la figure 1 il n'est plus indispensable de traiter préalablement la charge en vue de l'élimination des composés azotés basiques par exemple par un lavage acide et/ou par une adsorption dans un lit de garde avant son introduction dans la zone d'alkylation puisque ces composés sont séparés par exemple par distillation et que la coupe introduite dans la zone d'alkylation n'en contient pratiquement plus. Une éventuelle élimination des composés azotés résiduels par exemple par adsorption ou par lavage serait par ailleurs facilitée par la faible concentration de ceux-ci dans la coupe à traiter selon l'invention.
- vis à vis des problème liés aux dioléfinés : ainsi, par exemple dans le procédé décrit par le brevet US 6,048,451 la coupe est envoyée directement en alkylation sur catalyseur acide. Or, l'homme de l'art sait que les dioléfinés ont la fâcheuse tendance à polymériser et à faire des gommages bouchant ainsi les réacteurs et les échangeurs, ce qui n'est pas le cas dans les mises en oeuvres décrites en liaison par exemple avec la figure 1 puisque ces dioléfinés sont hydrogénés sélectivement avant l'étape d'alkylation
- vis à vis des problème liés aux oléfinés: selon l'enseignement du brevet US 6,048,451, l'intégralité de la coupe pétrolière est envoyée en alkylation, donc les oléfinés légères vont, en présence du catalyseur acide employé pour l'alkylation, au moins en partie dimériser. Cette dimérisation va se traduire dans l'effluent par une diminution de l'indice d'octane. Or dans le procédé selon l'invention, avant l'alkylation, une coupe PI-60° C (PI point initial de la distillation) est séparée, qui est riche en oléfinés et plus particulièrement en oléfinés légères (en particulier celles

en C5). Donc, le problème de la dimérisation ne se pose pas. En effet, les oléfines restant dans la coupe 60° C-180° C ont des longueurs de chaînes plus grandes donc des vitesses de dimérisation plus faibles d'où un impact plus faible sur l'indice d'octane. Le procédé de la présente invention permet ainsi d'obtenir des pertes plus faibles en octane que celles décrites dans le brevet US 6,048,451.

- vis à vis des problèmes liés à l'hydrotraitement des alkyls thiophènes : certains alkyls thiophènes sont des composés difficilement hydrogénolysables. Le procédé selon l'invention présente ainsi l'avantage de leur transformation par hydrocraquage et/ou isomérisation en des composés plus facilement hydrogénolysables.

EXEMPLES

[0034] Les exemples ci-dessous illustrent l'intérêt d'un mode de mise en oeuvre de la présente invention et en particulier de l'étape d'hydrocraquage (étape g) avant l'étape d'hydrotraitement (étape h). Il a donc été comparé à iso-performance en hydrodésulfuration des fractions lourdes issues des deux étapes de distillation (étapes d et f) selon deux modes de réalisation différents : le premier non conforme à l'invention ne comprenant pas d'étape d'hydrocraquage et le second conforme à la présente invention comprenant une étape d'hydrocraquage.

[0035] Le premier mode de réalisation (I), non conforme à la présente invention ne comprend pas l'étape d'hydrocraquage. Dans ce cas l'effluent sortant de la zone d'alkylation (étape e) est envoyé dans une zone de séparation (étape f) à partir de laquelle on récupère une fraction légère et une fraction lourde qui est envoyée directement dans une étape d'hydrotraitement (étape h).

[0036] Le deuxième mode de réalisation (II), conforme à la présente invention comprend une étape d'hydrocraquage. Dans ce cas l'effluent sortant de la zone d'alkylation (étape e) est envoyée dans une zone de séparation (étape f) à partir de laquelle on récupère une fraction légère et une fraction lourde qui est envoyée dans une étape d'hydrocraquage (étape g). L'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage est ensuite envoyé dans la zone d'hydrotraitement (étape h).

[0037] Dans les deux cas, la charge utilisée a d'abord été hydrogénée (étape a) puis a été distillée en trois coupes (étapes b et d). La coupe de coeur est ensuite alkylée (étape e) puis fractionnée (étape f). Dans l'exemple non conforme à la présente invention, la fraction lourde issue de l'étape f est mélangée à la fraction lourde issue de l'étape d puis la totalité du flux obtenu est hydrotraitée. Dans l'exemple conforme à la présente invention, la fraction lourde issue de l'étape f est d'abord hydrocraquée avant d'être mélangée à la fraction lourde issue de l'étape d puis la totalité du flux obtenu est hydrotraitée. Pour chacune des étapes, les caractéristiques des charges, des effluents ainsi que les conditions opératoires appliquées sont décrites ci-dessous. Les numérotations des coupes correspondent à celles mentionnées sur la figure 1.

Etape a

[0038] La charge, dont les caractéristiques figurent dans le tableau 1, a été traitée avec un catalyseur commercial vendue par la société AXENS sous la référence commerciale HR945 sous 25 bar de pression totale, avec une VVH de 6 h⁻¹, un rapport des débits hydrogène / charge de 5 l/l et une température de 170°C. Les caractéristiques de l'effluent obtenu figurent également dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques de la charge et de l'effluent lors de l'étape a :

	Charge	Effluent
Intervalle de distillation	PI - 220°C	PI - 220°C
d_{15}	0,7573	0,7589
Soufre (ppm)	440	452
Mercaptans (ppm)	19	9
MAV	9,1	0,8
NBr	60,0	59,5
RON	92,6	92,5
MON	81,0	81,0

Où :

- MAV est le taux d'acide maléïque (Maleic Anhydride Value selon la terminologie anglo-saxonne) qui permet selon une technique connue de l'homme du métier d'estimer le taux de dioléfines,
- NBr est l'indice de brome qui permet selon une technique connue de l'homme du métier d'estimer le taux d'oléfines présents,
- RON est l'indice d'octane recherche (Research Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne),
- MON est l'indice d'octane moteur (Motar Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne).

[0039] Cette étape permet d'éliminer les dioléfines afin de prévenir tout bouchage de l'unité et de préserver les catalyseurs en aval. Elle permet également d'alourdir les mercaptans légers.

Etapes b et d

[0040] L'effluent de l'étape a est distillé en trois coupes dont les caractéristiques figurent dans le tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques de la charge et des trois coupes obtenues lors des étapes b et d

	Charge	Coupe β	Coupe η	Coupe φ
Intervalle de distillation	PI – 220°C	PI – 55°C	55 – 140°C	140 – 220°C
d_{15}	0,7589	0,6508	0,7368	0,8466
Rendement (% pds)	100	19	46	35
Soufre (ppm)	452	3	311	886
Mercaptans (ppm)	9	0	9	15
NBr	59,5	115,0	63,5	18,5

Où PI est le point initial de distillation typique des essences stabilisées

[0041] La coupe légère (coupe β ou coupe 4 selon la figure 1) ne contient presque plus de soufre et ne contient plus de mercaptans. Elle peut alors être directement intégrée au pool essence. La coupe intermédiaire (coupe η ou coupe 9) est envoyée dans l'étape d'alkylation (étape e) et la coupe lourde (coupe φ ou coupe 8) est envoyée dans l'étape d'hydrotraitement (étape h).

Etape e

[0042] La coupe η (ou coupe 9) dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau 3, a été traitée avec un catalyseur de type résine échangeuse d'ion à base d'Amberlyst 15 sous 20 bar de pression totale, avec une VVH de 1 h⁻¹ et une température de 110°C. Les caractéristiques de l'effluent (coupe 11) obtenu figurent également dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques de la charge et de l'effluent lors de l'étape e

	Charge	Effluent
Intervalle de distillation	55 – 140°C	55 – 240°C
d_{15}	0,7368	0,7642
Soufre (ppm)	311	315
NBr	63,5	54,0

[0043] Dans cette étape, la réaction principale est l'alkylation des composés de type thiophène et méthylthiophènes. Des réactions parasites d'alkylation des hydrocarbures conduisent à une modification de l'intervalle de distillation de la charge.

Etape f

[0044] L'effluent de l'étape e est distillé en deux coupes dont les caractéristiques figurent dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques de la charge et des deux coupes obtenues lors de l'étape e

	Charge	Coupe λ	Coupe μ
Intervalle de distillation	55 – 240°C	55 - 100°C	100 – 240°C
d_{15}	0,7642	0,6975	0,8730
Rendement (% pds)	100	62	38
Soufre (ppm)	315	19	791
NBr	54,0	67,5	32

[0045] La teneur en soufre de la fraction légère (coupe λ ou coupe 12) est suffisamment faible pour que cette coupe soit directement intégrée au pool essence. La fraction lourde (coupe μ ou coupe 13) nécessite un hydrotraitement. Dans le cas non conforme à la présente invention, cette coupe μ est mélangée à la coupe φ (coupe 8) issue de l'étape d) avant d'être hydrotraitée. Dans le cas conforme à la présente invention, la coupe μ ou coupe 13 est hydrocraquée avant d'être mélangée à la coupe φ , puis hydrotraitée.

Etape g (cas conforme)

[0046] La coupe μ , dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau 5, a été traitée avec un catalyseur acide composé de 10% de zéolithe Y et de 90% d'alumine, sous une pression de 20 bar, une température de 350°C, un rapport des débits hydrogène/charge de 150 litre/litre, et une VVH de 1h⁻¹. Dans ces conditions, les principales réactions observées sont des réactions d'isomérisation et de craquage des alkylthiophènes lourds. Les caractéristiques de l'effluent (coupe 15) obtenu figurent également dans le tableau-5.

Tableau 5 : Caractéristiques de la charge et de l'effluent lors de l'étape g

	Charge	Effluent
Intervalle de distillation	100 – 240°C	80 – 220°C
d_{15}	0,8730	0,8528
Soufre (ppm)	791	776
NBr	32	30,5

[0047] Lors de cette étape, les composés soufrés à haut point d'ébullition provenant de l'alkylation des composés thiophéniques lors de l'étape e sont isomérisés et légèrement craqués ce qui facilite leur hydrogénolyse lors de l'étape d'hydrotraitement (étape h).

Etape h

[0048] La coupe φ (provenant de l'étape d, coupe 8) est directement mélangée à la coupe μ (provenant de l'étape f, coupe 13) dans le mode de réalisation non conforme à la présente invention et à la coupe hydrocraquée (issue de l'étape g, coupe 15) dans le mode de réalisation conforme à la présente invention. Dans les mélanges (16), la coupe φ représente 67 % et la coupe hydrocraquée (coupe 15, figure 1) ou non représente 33 %. Les caractéristiques des deux mélanges à hydrotraiter figurent dans le tableau 6.

[0049] La charge I est non conforme à l'invention, c'est à dire qu'elle n'a pas subi l'étape g) d'hydrocraquage. La charge II est conforme à l'invention, c'est à dire qu'elle a subi l'étape g) d'hydrocraquage

Tableau 6 : Caractéristiques des charges traitées dans l'étape h

	Charge I	Charge II
Mode de réalisation	non conforme	conforme
Intervalle de distillation	100 – 240°C	80 – 220°C
d_{15}	0,8554	0,8487
Soufre (ppm)	854	849
NBr	23,0	22,5

[0050] Globalement, les deux charges I et II présentent des caractéristiques très voisines. Dans les deux cas, le catalyseur utilisé lors de l'étape d'hydrotraitement est un catalyseur à base de sulfure de cobalt et de molybdène déposés sur alumine. Les conditions opératoires appliquées lors de l'hydrotraitement selon les charges ainsi que les caractéristiques des effluents obtenus sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7 :

Conditions opératoires et caractéristiques des effluents (17) obtenus lors de l'étape h		
	Premier mode de réalisation non conforme à l'invention	Deuxième mode de réalisation conforme à l'invention
Étape d'hydrocraquage	non	oui
Charge	I	II
T (°C)	310	280
P_{totale} (bar)	20	20
VVH (l/l/h)	2	4
H_2/HC (l/l) (hydrotraitement)	300	300
d_{15}	0,8591	0,8454
S_{effluent} (ppm)	20	20
NBr_{effluent}	7,0	14,0

[0051] Ces résultats montrent qu'en opérant sans étape d'hydrocraquage (cas du premier mode de réalisation), les conditions opératoires nécessaires à l'étape d'hydrotraitement pour atteindre une teneur en soufre dans les effluents de 20 ppm, sont très sévères (haute température et faible VVH). Compte tenu de ces conditions opératoires, l'hydrodésulfuration s'accompagne d'une forte hydrogénation des oléfines présentes. Avec l'étape d'hydrocraquage préalable à l'étape d'hydrotraitement, les composés soufrés à haut point d'ébullition formés lors de l'étape d'alkylation (étape e) sont isomérisés et un peu craqués ce qui facilite leur hydrogénolyse dans l'étape d'hydrotraitement. De ce fait, pour

atteindre une même teneur de soufre dans les effluents, les conditions opératoires appliquées lors de l'étape d'hydrotraitement sont nettement plus douces.

[0052] Finalement, tous les flux sortant de ce schéma de procédé, à savoir la coupe β (4) issue de l'étape b, la coupe λ (12) issue de l'étape f et l'effluent hydrotraité issu de l'étape h (17), sont mélangés. Les caractéristiques du mélange selon les deux modes de réalisation figurent dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques des mélanges

	Mélange I	Mélange II
Mode de réalisation	non conforme	conforme
Intervalle de distillation	PI – 240°C	PI – 220°C
d_s	0,7735	0,7663
Soufre (ppm)	17	16
NBr	45,0	48,0
RON	90,4	91,1
MON	80,2	80,7

[0053] Par rapport à la charge entrée dans l'étape a, dans les deux modes de réalisation, la désulfuration globale est d'environ 96 %. Dans le mode II conforme à la présente invention (avec l'étape d'hydrocraquage g), la perte d'octane associée est de 0,9 en Δ FON ($= \Delta(\text{RON} + \text{MON}) / 2$) alors que dans le mode I non conforme, la perte d'octane associée est de 1,5 en Δ FON, c'est-à-dire nettement plus élevée.

[0054] En résumé, la présente invention concerne un procédé de désulfuration d'une charge renfermant du thiophène ou des composés thiophéniques permettant de travailler sur une charge renfermant éventuellement des composés azotés comprenant les étapes suivantes :

La charge est généralement choisie dans le groupe constitué par les effluents d'une unité de craquage catalytique, de craquage à la vapeur ou de production de coke - (coking selon la terminologie anglo-saxonne).

[0055] De préférence, le catalyseur d'alkylation est un catalyseur acide choisi dans le groupe constitué par les acides phosphoriques ou sulfuriques supportés par les zéolithes, les silices-alumines et les résines échangeuses d'ions.

[0056] De préférence également on désulfure des coupes hydrocarbonées de points d'ébullition inférieurs à 350° C et souvent inférieurs à 275° C contenant de préférence à la fois des oléfines, de préférence au moins 3 % poids et au plus 90 % poids, et du soufre, de préférence au moins 5 ppm et habituellement au plus 3 % poids, avec l'enchaînement des étapes suivantes:

au moins une unité d'alkylation,
 au moins une unité de distillation,
 au moins une unité d'hydrocraquage et
 au moins une unité d'hydrotraitement.

[0057] De préférence encore, la distillation est effectuée après l'alkylation, mais également la distillation peut être effectuée en même temps que l'alkylation dans une colonne catalytique. On peut aussi effectuer une distillation avant l'étape d'alkylation qui permet alors de diminuer fortement la teneur en composé azotés de la charge qui est introduite dans l'unité d'alkylation.

[0058] L'unité d'hydrotraitement peut être située après au moins une étape de distillation et avant au moins une étape d'hydrocraquage.

[0059] De préférence encore, le thiophène et/ou les composés thiophéniques sont alkylés sur un catalyseur acide

en présence d'oléfines possédant au moins 2 atomes de carbone et de préférence au plus 10 atomes de carbone ; le rapport molaire oléfine sur la somme thiophène + composés thiophéniques étant généralement compris entre 0,1 à 2000 moles par mole et de préférence 0,5 à 1000 mole/mole, la pression de l'unité d'alkylation étant plus particulièrement d'au moins 0,5 MPa. Souvent la pression de cette étape est d'environ 0,5 MPa à environ 10 MPa et le plus souvent d'environ 1 MPa à environ 5 MPa.

[0060] De préférence le catalyseur d'hydrocraquage est un catalyseur acide choisi dans le groupe constitué par les zéolithes, les silices-alumines, les argiles et les résines acides.

Revendications

1. Procédé de désulfuration d'une charge renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques comprenant les étapes suivantes :

e) alkylation du thiophène et/ou des composés thiophéniques contenus dans la charge introduite dans cette étape e) par au moins une oléfine dans une zone E d'alkylation,

f) fractionnement dans une zone F de fractionnement d' au moins une partie de l'effluent (coupe η) d'alkylation de l'étape e) en au moins deux fractions : une coupe légère (λ) appauvrie en soufre que l'on récupère et en une coupe lourde (μ) enrichie en alkyl thiophènes et en composés alkyl thiophéniques,

g) hydrocraquage, d'au moins une partie de la coupe lourde (μ) issue de l'étape f) de fractionnement, dans une zone G d'hydrocraquage, des alkyl-thiophènes et des composés alkyl-thiophéniques contenus dans ladite fraction de cette coupe lourde introduite dans cette étape g)

h) hydrotraitement, d'au moins une partie de l'effluent issu de la zone G d'hydrocraquage, dans une zone H d'hydrotraitement à partir de laquelle on récupère une coupe appauvrie en soufre.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant avant l'étape e) d'alkylation au moins une étape de fractionnement de la charge renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques en au moins trois fractions :

- une fraction lourde qui est envoyée directement à l'étape h) d'hydrotraitement,
- une fraction légère renfermant des oléfines légères ayant moins de 7 atomes de carbone dans leur molécule,
- une fraction intermédiaire renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques que l'on envoie dans l'étape e) d'alkylation.

3. Procédé selon la revendication 1 comprenant avant l'étape e) d'alkylation

- une étape b) de fractionnement dans lequel la charge est introduite dans une zone de fractionnement à partir de laquelle on récupère au moins une fraction légère α et au moins une fraction lourde β ,
- une étape d) de fractionnement de la fraction lourde β issue de l'étape b) en une coupe légère η que l'on envoie dans l'étape e) d'alkylation et au moins une coupe lourde φ que l'on envoie dans l'étape h) d'hydrotraitement.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel la fraction légère β issue de l'étape b) est envoyée dans une zone de séparation gaz/liquide (étape c)) à partir de laquelle on récupère une fraction gazeuse et une fraction liquide contenant des oléfines, une fraction comprenant de 0 et 100 % desdites oléfines étant ensuite envoyée à l'étape e) d'alkylation.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'oléfine utilisée dans l'étape e) d'alkylation était au moins en partie présente dans la charge renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel au moins une partie de l'oléfine utilisée dans l'étape e) d'alkylation provient d'une source extérieure d'oléfines.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la charge est choisie dans le groupe constitué par les

effluents d'une unité de craquage catalytique, de craquage à la vapeur ou de production de coke.

- 5
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape e) d'alkylation est effectuée en présence d'un catalyseur acide d'alkylation choisi de préférence dans le groupe formé par les acides phosphoriques ou sulfuriques supportés, les zéolithes, les silices-alumines et les résines échangeuses d'ions.
- 10
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'étape g) d'hydrocraquage est effectuée en présence d'un catalyseur acide choisi de préférence dans le groupe constitué par les zéolithes, les silices-alumines, les argiles et les résines acides.
- 15
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel l'étape h) d'hydrotraitement est effectuée en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs comprenant un support minéral et au moins un métal non noble du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB.
- 20
11. Procédé de désulfuration selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la charge traitée est une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition inférieurs à 350°C et contenant à la fois des oléfines, au moins 3% poids et au plus 90% poids, et du soufre, au moins 5 ppm et au plus 3% poids.
- 25
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 pour lequel le thiophène et/ou les composés thiophéniques sont alkylés sur un catalyseur acide en présence d'oléfines possédant au moins 2 atomes de carbone et au plus 10 atomes de carbone; le rapport molaire oléfine sur la somme thiophène + composés thiophéniques étant compris entre 0,1 à 2000 mole par mole.
- 30
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 pour lequel la pression de l'unité d'alkylation est d'au moins 0,5 MPa.
- 35
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 de désulfuration d'une charge renfermant du thiophène ou des composés thiophéniques comprenant en outre :
- 40
- a) une étape d'hydrogénation sélective effectuée dans des conditions permettant de réduire la teneur initiale de la charge en dioléfines,
- 45
- b) une étape de fractionnement dans une zone de distillation de l'effluent issu de l'étape a) en une fraction lourde qui sera ensuite désulfurée et en une fraction plus légère renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques,
- 50
- c) une étape d'alkylation du thiophène et/ou des composés thiophéniques présents dans la fraction plus légère issue de l'étape b) par au moins une oléfine,
- 55
- d) une étape mise en oeuvre avant l'étape e) d'alkylation dans laquelle la charge pénétrant dans la zone d'alkylation est préalablement débarrassée d'au moins en partie des composés azotés généralement basiques qu'elle renferme.
15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel pour éliminer au moins en partie les dits composés azotés basiques, on opère en milieu acide.
16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 dans lequel l'élimination d'au moins une partie des dits composés azotés basiques est effectuée en aval ou en amont de l'étape b) de fractionnement.

Patentansprüche

1. Entschwefelungsverfahren einer Beschickung, die Thiophen und/oder Thiophenverbindungen einschließt, umfassend die folgenden Stufen:
- e) Alkylierung des Thiophens und/oder der Thiophenverbindungen, die in der in die Stufe e) eingeführten Beschickung enthalten sind durch wenigstens ein Olefin in einer Alkylierungszone E,
- f) Fraktionierung in einer Zone F zur Fraktionierung wenigstens eines Teils des Alkylierungsabstroms (Fraktion

EP 1 474 499 B1

η') der Stufe e) zu wenigstens zwei Fraktionen: eine leichte Fraktion (λ), verarmt an Schwefel, die man gewinnt und eine schwere Fraktion (μ), angereichert an Alkylthiophenen und Alkylthiophenverbindungen,

g) Hydrokracken wenigstens eines Teils der schweren Fraktion (μ) aus der Stufe f) zur Fraktionierung in einer Hydrokrackzone G, der Alkylthiophene und der Alkylthiophenverbindungen, die in der Fraktion dieser schweren Fraktion enthalten sind, die in diese Stufe g) eingeführt wird,

h) Hydrotreatment wenigstens eines Teils des Abstroms aus der Hydrokrackzone G in einer Zone H zum Hydrotreatment, aus der man eine an Schwefel verarmte Fraktion gewinnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, welches vor Alkylierungsstufe e) wenigstens eine Stufe zur Fraktionierung der Beschickung umfasst, welche Thiophen und/oder Thiophenverbindungen einschließt, zu wenigstens drei Fraktionen:

- eine schwere Fraktion, die direkt zur Hydrotreatmentstufe h) geschickt wird,
- eine leichte, leichte Olefine mit wenigstens 7 Kohlenstoffatomen in deren Molekül einschließende Fraktion,
- eine Zwischenfraktion, die Thiophen und/oder Thiophenverbindungen einschließt, welche man in die Alkylierungsstufe e) schickt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend vor der Alkylierungsstufe e)

- eine Stufe b) zur Fraktionierung, in welcher die Beschickung in eine Fraktionierungszone eingeführt wird, aus der man wenigstens eine leichte Fraktion und wenigstens eine schwere Fraktion gewinnt,
- eine Stufe d) zur Fraktionierung der schweren Fraktion γ aus der Stufe b) zu einer leichten Fraktion η , die man in die Stufe e) zur Alkylierung schickt und wenigstens eine schwere Fraktion φ , die man in die Stufe h) zum Hydrotreatment schickt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, in welchem die leichte Fraktion β aus der Stufe b) in eine Gas-/Flüssigtrennzone geschickt wird (Stufe c), aus der man eine Gasfraktion und eine Flüssigfraktion, die Olefine enthält, gewinnt, wobei eine 0 bis 100% der Olefine umfassende Fraktion anschließend zur Alkylierungsstufe e) geschickt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das in der Alkylierungsstufe e) verwendete Olefin wenigstens teilweise in der Beschickung vorlag, die Thiophen und/oder Thiophenverbindungen einschließt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem wenigstens ein Teil des in der Stufe e) zur Alkylierung verwendeten Olefins von einer externen Olefinquelle kommt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Beschickung gewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus den Abströmen einer Einheit zum katalytischen Cracken, zum Dampfcracken oder zur Koksherstellung.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Alkylierungsstufe e) in Gegenwart eines sauren Alkylierungskatalysators durchgeführt wird, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch die Phosphor- oder Schwefelsäuren mit Träger, die Zeolithe, die Siliziumoxide-Aluminiumoxide und die Ionenaustauscherharze.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Hydrokrackstufe g) in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt wird, der vorzugsweise aus der Gruppe gewählt wird, die besteht aus den Zeolithen, den Siliziumoxiden-Aluminiumoxiden, den Tonen und den sauren Harzen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die Hydrotreatmentstufe h) in Gegenwart eines Hydrotreatmentkatalysators durchgeführt wird, der gewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus den Katalysatoren, die einen mineralischen Träger und wenigstens ein nicht edles Metall der Gruppe VIII und wenigstens ein Metall der Gruppe VIB umfassen.

11. Entschwefelungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die behandelte Beschickung eine Kohlenwasserstofffraktion mit Siedepunkten unter 350°C ist und welche gleichzeitig Olefine enthält, wenigstens 3

EP 1 474 499 B1

Gew.-% und höchstens 90 Gew.-% und Schwefel enthält, wenigstens 5 Gew.-ppm und höchstens 3 Gew.-%.

- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, für das das Thiophen und/oder die Thiophenverbindungen auf dem sauren Katalysator in Gegenwart von Olefinen alkyliert werden, die wenigstens 2 Kohlenstoffatome und höchstens 10 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei das Olefinmolverhältnis zur Summe Thiophen + Thiophenverbindungen zwischen 0,1 und 2000 mol pro mol liegt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, für das der Druck der Alkylierungseinheit wenigstens 0,5 MPa ist.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Entschwefelung einer Beschickung, die Thiophen oder Thiophenverbindungen einschließt, außerdem umfassend:
- 15 a) eine Stufe zur selektiven Hydrierung, die unter Bedingungen durchgeführt wird, die es ermöglichen, den Anfangsgehalt der Beschickung an Diolefinen zu vermindern,
- b) eine Fraktionierungsstufe in einer Destillationszone des Abstroms aus der Stufe a) zu einer schweren Fraktion, die anschließend entschwefelt wird und einer leichteren Fraktion, die Thiophen und/oder Thiophenverbindungen einschließt,
- 20 c) eine Alkylierungsstufe des Thiophens und/oder der Thiophenverbindungen, die in der leichtesten Fraktion aus der Stufe b) vorliegen, durch wenigstens ein Olefin,
- d) eine Stufe, die vor der Stufe e) zur Alkylierung durchgeführt wird, in welcher die Beschickung, die in die Alkylierungszone eindringt, vorher von wenigstens einem Teil der stickstoffhaltigen, im Allgemeinen basischen Verbindungen befreit wird, die sie einschließt.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 14, in welchem man, um wenigstens teilweise die basischen stickstoffhaltigen Verbindungen zu entfernen, im sauren Medium arbeitet.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, in dem die Entfernung wenigstens eines Teils der basischen stickstoffhaltigen Verbindungen stromabwärts oder stromaufwärts der Stufe b) zur Fraktionierung durchgeführt wird.

Claims

- 35 1. Process for desulfurization of a feedstock that contains thiophene and/or thiophenic compounds that comprise the following stages:
- 40 e) alkylation of thiophene and/or thiophenic compounds that are contained in the feedstock that is introduced into this stage e) by at least one olefin in an alkylation zone E,
- f) fractionation in a fractionation zone F of at least a portion of the effluent (fraction η') for alkylation of stage e) into at least two fractions: a light fraction (λ) that is low in sulfur that is recovered and a heavy fraction (μ) that is high in alkyl thiophenes and in alkyl thiophenic compounds,
- 45 g) hydrocracking of at least a portion of the heavy fraction (μ) that is obtained from fractionation stage f), in a hydrocracking zone G, of alkyl-thiophenes and alkyl-thiophenic compounds that are contained in said fraction of this heavy fraction that is introduced into this stage g),
- h) hydrotreatment of at least a portion of the effluent that is obtained from hydrocracking zone G, in a hydrotreatment zone H from which is recovered a fraction that is low in sulfur.
- 50 2. Process according to claim 1 that comprises before alkylation stage e) at least one stage for fractionation of the feedstock that contains thiophene and/or thiophenic compounds into at least three fractions:
- a heavy fraction that is sent directly to hydrotreatment stage h),
 - a light fraction that contains light olefins that have less than 7 carbon atoms in their molecule,
 - an intermediate fraction that contains thiophene and/or thiophenic compounds that are sent into alkylation stage e).
- 55 3. Process according to claim 1 that comprises before alkylation stage e)

- a fractionation stage b) in which the feedstock is introduced into a fractionation zone from which are recovered at least one light fraction and at least one heavy fraction,
 - a stage d) for fractionation of heavy fraction γ that is obtained from stage b) into a light fraction η that is sent into alkylation stage e) and at least one heavy fraction φ that is sent into hydrotreatment stage h).
- 5
4. Process according to claim 3, in which light fraction β that is obtained from stage b) is sent into a gas/liquid separation zone (stage c)) starting from which a gaseous fraction and a liquid fraction containing olefins are recovered, whereby a fraction that comprises 0 and 100% of said olefins is then sent to alkylation stage e).
- 10
5. Process according to one of claims 1 to 4, in which the olefin that is used in alkylation stage e) was at least partially present in the feedstock that contains thiophene and/or thiophenic compounds.
6. Process according to one of claims 1 to 5, in which at least a portion of the olefin that is used in alkylation stage e) is obtained from an outside olefin source.
- 15
7. Process according to one of claims 1 to 6, in which the feedstock is selected from the group that consists of effluents from a catalytic cracking unit, a steam-cracking unit or a coke production unit.
8. Process according to one of claims 1 to 7, in which alkylation stage e) is carried out in the presence of an acid catalyst for alkylation that is preferably selected from the group that is formed by the supported phosphoric acids or sulfuric acids, the zeolites, the silica-aluminas and the ion-exchange resins.
- 20
9. Process according to one of claims 1 to 8, in which hydrocracking stage g) is carried out in the presence of an acid catalyst that is preferably selected from the group that consists of the zeolites, the silica-aluminas, the clays and the acid resins.
- 25
10. Process according to one of claims 1 to 9, in which hydrotreatment stage h) is carried out in the presence of a hydrotreatment catalyst that is selected from the group that consists of the catalysts that comprise a mineral substrate and at least one non-noble metal of group VIII and at least one metal of group VIB.
- 30
11. Process of desulfurization according to one of claims 1 to 10, in which the treated feedstock is a hydrocarbon-containing fraction with boiling points that are less than 350°C and that contains both olefins, at least 3% by weight and at most 90% by weight, and sulfur, at least 5 ppm and at most 3% by weight.
- 35
12. Process according to one of claims 1 to 11 for which the thiophene and/or the thiophenic compounds are alkylated on an acid catalyst in the presence of olefins that have at least 2 carbon atoms and at most 10 carbon atoms; whereby the molar ratio of olefin to the sum of thiophene + thiophenic compounds is between 0.1 to 2000 mol per mol.
- 40
13. Process according to one of claims 1 to 12 for which the pressure of the alkylation unit is at least 0.5 MPa.
14. Process according to one of claims 1 to 13 for desulfurization of a feedstock that contains thiophene or thiophenic compounds that also comprise:
- 45
- a) a stage for selective hydrogenation that is carried out under conditions that make it possible to reduce the starting diolefin content of the feedstock,
 - b) a fractionation stage in a distillation zone of the effluent that is obtained from stage a) into a heavy fraction that will then be desulfurized and into a lighter fraction that contains thiophene and/or thiophenic compounds,
 - c) a stage for alkylation of thiophene and/or thiophenic compounds that are present in the lighter fraction that is obtained from stage b) by at least one olefin,
 - d) a stage that is used before alkylation stage e) in which the feedstock that penetrates the alkylation zone is first rid of at least a portion of the generally basic nitrogen-containing compounds that it contains.
- 50
15. Process according to claim 14, in which to eliminate at least in part said basic nitrogen-containing compounds, the procedure is performed in an acidic medium.
- 55
16. Process according to claim 14 or 15, in which the elimination of at least a portion of the so-called basic nitrogen-containing compounds is carried out downstream or upstream from fractionation stage b).

