



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 647 590 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
19.04.2006 Bulletin 2006/16

(51) Int Cl.:
C10G 45/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05291688.9**

(22) Date de dépôt: **05.08.2005**

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

(30) Priorité: **28.09.2004 FR 0410260**

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

(72) Inventeurs:
• **Picard, Florent**
69360 Communay (FR)
• **Diehl, Fabrice**
69007 Lyon (FR)
• **Jolimaitre, Elsa**
69001 Lyon (FR)

(54) **Procédé de désulfuration sélective des essences oléfiniques comprenant une étape de purification de l'hydrogène**

(57) L'invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration sélective d'une essence oléfinique, dans lequel l'hydrogène d'appoint et/ou la charge globale à l'entrée du réacteur catalytique ont une teneur en CO inférieure à 50 ppmv voire moins, mais une teneur en COx = CO + ½ CO₂ supérieure à 120 ppmv. L'invention permet de

diversifier les sources d'hydrogène d'appoint, et/ou de simplifier le traitement d'épuration de cet hydrogène, et/ou de réduire la purge d'hydrogène de l'unité d'hydrodésulfuration.

EP 1 647 590 A1

Description**Domaine de l'invention :**

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures à faible teneur en soufre. Cette invention s'applique principalement aux mélanges d'hydrocarbures qui contiennent une fraction d'oléfines généralement supérieure à 5 % poids et le plus souvent supérieure à 10 % poids, et au moins 50 ppm poids de soufre. Le procédé permet d'utiliser de l'hydrogène contenant des teneurs en CO très basses, mais des teneurs en CO₂ relativement élevées sans que les performances des catalyseurs mis en oeuvre au cours de l'étape d'hydrodésulfuration soient significativement affectées. Ceci permet de diversifier les sources d'hydrogène possibles et/ou de simplifier le traitement de l'hydrogène, sans qu'il soit nécessaire de procéder à une élimination très poussée du CO₂.

Art antérieur :

15 **[0002]** Les futures spécifications sur les carburants automobiles prévoient une forte diminution de la teneur en soufre dans ces carburants, et notamment dans les essences. En Europe, les spécifications sur les teneurs en soufre sont de 150 ppm poids et diminueront dans les années à venir pour atteindre des teneurs inférieures à 10 ppm après une transition à 50 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.

20 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 d'un distillat 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 catalyseur en présence d'un gaz riche en hydrogène dans un procédé dit d'hydrodésulfuration.

25 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 de limiter les réactions de transformation des oléfines en paraffines. Ces réactions d'hydrogénation sont inhérentes aux procédés d'hydrodésulfuration, ce qui induit une perte d'octane qui peut atteindre 5 à 10 points principalement en raison d'une diminution de la teneur en oléfines.

30 En outre, dans les raffineries, le procédé d'hydrodésulfuration des essences est souvent installé sur la coupe essence, directement en sortie des unités de craquage, comme par exemple les unités de craquage catalytique dont la durée de fonctionnement continu est souvent de plusieurs années. Le procédé d'hydrodésulfuration doit donc être opéré de façon ininterrompue pendant souvent 3 à 5 ans. Les catalyseurs utilisés pour transformer le soufre en H₂S doivent présenter une bonne activité et une bonne stabilité pour être opérés continûment pendant plusieurs années.

Pour être compétitifs, les procédés d'hydrodésulfuration doivent répondre à deux contraintes principales qui sont :

- une hydrogénation des oléfines limitée
- 40 - une bonne stabilité du système catalytique et une opération continue pendant plusieurs années.

[0003] Les procédés d'hydrodésulfuration sont basés sur le traitement des coupes hydrocarbonées sur un catalyseur contenant des métaux non nobles sulfurés et supportés sur un support minéral, en présence d'hydrogène. Les métaux utilisés contiennent généralement au moins un métal du groupe VIII (par exemple le cobalt) et éventuellement un métal du groupe VI_B (par exemple le molybdène) de la classification périodique des éléments. Les formulations catalytiques le plus souvent rencontrées sont à base de Co et Mo ou Ni et Mo déposés sur alumine. Dans le cas du traitement des essences oléfiniques issues d'unités de craquage, le catalyseur et les conditions opératoires sont optimisées pour limiter le taux d'hydrogénation des oléfines, tout en maximisant le taux de transformation des composés soufrés organiques en H₂S. De tels procédés ont notamment été décrits dans les brevets européens EP 1 031 622 et EP 1 250 401.

50 **[0004]** Les procédés d'hydrodésulfuration peuvent utiliser de l'hydrogène provenant de plusieurs sources. La source principale d'hydrogène dans la raffinerie est le reformage catalytique. L'unité de reformage catalytique produit de l'hydrogène lors de réactions de déshydrogénation de naphthènes en aromatiques et de déshydrocyclisation. Cet hydrogène présente un taux de pureté généralement compris entre 60% et 90% mais il est sensiblement exempt de CO et CO₂. Selon les besoins de la raffinerie, l'hydrogène peut également être produit par vaporéformage d'hydrocarbures légers ou par oxydation partielle de divers hydrocarbures, notamment de résidus lourds. Le vaporéformage consiste à transformer une charge légère d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O) par réaction avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de nickel. La production d'hydrogène par oxydation partielle consiste à traiter une fraction hydrocarbure par oxydation par l'oxygène à haute température pour produire un gaz de synthèse constitué

de CO, CO₂, H₂ et H₂O. Dans ces deux derniers cas la production d'hydrogène s'accompagne d'une production d'oxydes de carbone qui sont généralement sensiblement éliminés soit par méthanation, soit par adsorption. Toutefois, les teneurs résiduelles en oxydes de carbone (CO et CO₂) peuvent dans certains cas être supérieures à 50 ppmv, ou à 100 ppmv voire plus. D'autres sources d'hydrogène sont aussi parfois utilisées, comme de l'hydrogène issu des gaz de craquage catalytique, qui contient des quantités notables de CO et de CO₂. Enfin, du CO et du CO₂ peuvent être apportés dans certain cas par la charge d'hydrocarbures elle-même, sous forme de gaz dissous, si la charge a été en contact avec des traces de ces gaz en amont.

L'hydrogène de raffinerie, et l'hydrogène au niveau de la zone réactionnelle d'un hydrotraitement peut donc contenir des quantités variables de CO et de CO₂. La technique la plus utilisée, lorsqu'on utilise, ou produit de l'hydrogène contenant du CO et du CO₂ est de réaliser un traitement d'élimination totale de ces impuretés, typiquement par « PSA, ou pressure swing adsorption », ce qui signifie « adsorption par variation de pression ». Cette technique est cependant onéreuse, et consomme une partie de l'hydrogène disponible.

L'un des buts de l'invention est de permettre le bon fonctionnement d'hydrotraitements, notamment d'hydrotraitements pour la désulfuration sélective de coupes oléfiniques (typiquement essences), tout en utilisant des sources d'hydrogène plus diversifiées, et typiquement des traitements de purification moins poussés.

Un autre but de l'invention est de réduire la consommation d'hydrogène, en réduisant le débit de purge d'hydrogène au niveau de l'hydrotraitement (purge d'une partie du gaz de recyclage autour du réacteur d'hydrodésulfuration).

Description sommaire de l'invention :

[0005] Il été trouvé au cours des études réalisés par le demandeur, que la présence de CO dans l'hydrogène, même à des teneurs de l'ordre de 100 ppmv (parties par million en volume), ou même de 50 ppmv, voire de 20 ppmv entraînait une diminution significative de l'activité des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Par ailleurs, il est apparu que la vitesse de la réaction d'hydrogénation des oléfines était peu affectée par la présence de CO. La présence de CO dans l'hydrogène entraîne donc une baisse de l'activité catalytique et une perte d'octane accrue au cours de l'étape d'hydrodésulfuration, si l'on augmente le volume catalytique pour maintenir le niveau de désulfuration. La baisse d'activité peut être compensée par une augmentation de température, mais dans ce cas, c'est la durée de vie du catalyseur qui s'en trouve affectée. Certaines observations similaires sont également reportées dans la demande de brevet US 2003/0221994. Ainsi, selon ce brevet, il est préconisé d'utiliser, pour l'étape d'hydrodésulfuration sélective, de l'hydrogène contenant des oxydes de carbone dans des teneurs telles que la somme CO + 1/2 CO₂ (notée COx dans ce qui suit) ne doit pas dépasser 100 ppmv dans le mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène.

Le demandeur a toutefois trouvé, de façon étonnante, que si la teneur en CO était un paramètre directement lié à une inhibition notable du catalyseur de désulfuration, la teneur en CO₂ pouvait par contre varier dans des limites assez larges sans impact très significatif. Il a également trouvé qu'une étape de prétraitement de l'hydrogène consistant à oxyder le CO en CO₂, sans extraction du CO₂ ainsi formé permettait de s'affranchir de l'effet néfaste des oxydes de carbone, et ce, même pour des teneurs en CO₂ supérieures à 200 ppmv. L'économie d'une étape coûteuse d'élimination quasi-totale du CO₂ est un avantage tout-à-fait significatif, ainsi que la possibilité de recourir à des sources d'hydrogène moins pur. Il est donc proposé dans la présente invention, un procédé de désulfuration des coupes hydrocarbonées compatible avec une teneur en CO très basse, mais une teneur en COx notable. Ce procédé comprend de préférence une étape d'oxydation sélective du CO contenu dans l'hydrogène en CO₂ et une étape d'hydrodésulfuration, les deux étapes étant réalisées successivement, typiquement sans extraction intermédiaire du CO₂ formé. Cette approche présente l'avantage, par rapport aux procédés décrits dans l'art antérieur, d'utiliser une solution simple et peu coûteuse pour s'affranchir des problèmes d'inhibition des catalyseurs d'hydrodésulfuration par les oxydes de carbone.

Les principaux procédés permettant d'éliminer sensiblement le CO sont les procédés d'oxydation du CO en CO₂, préférés selon l'invention, et les procédés de méthanation du CO (en méthane).

Les principaux procédés permettant d'oxyder le CO en CO₂ sont la réaction de conversion à la vapeur qui permet de transformer le CO en CO₂ par réaction avec la vapeur d'eau réalisée par exemple sur catalyseur à base de nickel, ou la réaction d'oxydation sélective du CO en CO₂ par l'oxygène. Cette deuxième option (la plus préférée selon l'invention) est développée plus en détail dans la présente demande.

Des méthodes d'oxydation sélective du CO en CO₂ par l'oxygène sont décrites dans la littérature. On peut citer, par exemple, la demande de brevet WO 01/0181242 qui propose une méthode de purification d'hydrogène basée sur l'oxydation du CO en CO₂ à l'aide d'un matériau présentant une conductivité thermique supérieure à 30 W/m.K, afin d'améliorer la sélectivité de la réaction. Le brevet US 5,789,337 décrit une méthode de synthèse de catalyseurs contenant de l'or finement dispersé sur un support présentant une activité accrue. La demande de brevet WO 00/17097 préconise l'utilisation de catalyseurs contenant du ruthénium ou du platine ou un mélange de ces deux éléments déposés sur un support à base d'alumine α.

Description détaillée de l'invention

[0006] La présente invention est un procédé d'hydrodésulfuration de fractions hydrocarbonées utilisant une source d'hydrogène d'appoint, et généralement de l'hydrogène de recyclage, de façon à ce que à l'entrée du réacteur d'hydrodésulfuration, la teneur en CO de la charge globale soit au plus 50 ppmv, de façon préférée au plus 20 ppmv et de façon préférée au plus 10 ppmv voire moins, alors que la teneur en COx = CO + 1/2 CO₂ est supérieure à 120 ppmv pendant une partie au moins du temps (par exemple au moins 30%, ou 50% du temps, ou de préférence 100% du temps de fonctionnement). Souvent, la teneur en COx est inférieure à 10 000 ppmv, et le plus souvent à 5000 ppmv. Typiquement, la teneur en COx est comprise entre 120 et 1000 ppmv, et très généralement entre 120 et 500 ppmv. Le procédé selon l'invention n'exclut pas un fonctionnement dans lequel pendant une partie du temps la teneur en COx est inférieure à 120 ppmv, ou 50 ppmv voire encore moins. Ceci peut se produire par exemple lorsque les sources d'hydrogène « propre », sensiblement sans CO ni CO₂, sont disponibles en quantité suffisante pour alimenter les différentes unités consommatrices (ce qui dépend de la nature du pétrole brut traité).

[0007] Plus précisément, l'invention propose un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe hydrocarbonée HC comprenant au moins 5 % poids d'oléfines, dans lequel on mélange ladite coupe hydrocarbonée, un courant HYD d'hydrogène d'appoint, et généralement un courant REC d'hydrogène de recyclage, pour former une charge globale que l'on alimente à l'entrée d'au moins un réacteur comprenant un catalyseur de désulfuration, dans des conditions opératoires permettant de transformer les composés soufrés organiques de la coupe HC en H₂S, dans lequel on choisit la ou les sources d'hydrogène formant le courant HYD, et optionnellement on réalise au moins un traitement de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC (ou une fraction de REC), ou leur mélange, de façon à ce que ladite charge globale comprenne au plus 50 ppmv de CO, et qu'elle comprenne au moins 120 ppmv de COx pendant au moins une fraction notable du temps. De préférence, les conditions de pureté précitées : [au plus 50 ppmv de CO (ou 20, ou 10 ppmv) et au moins 120 ppmv de COx pendant au moins une fraction notable du temps] sont selon l'invention obtenues également sur le courant HYD d'hydrogène d'appoint. Les meilleures qualités d'hydrogène d'appoint, selon l'invention, sont celles dans lesquelles la teneur en CO est très basse (moins de 10 ppmv, et de préférence moins de 5 ppmv), et dans lesquelles le rapport CO₂ / CO est élevé (par exemple supérieur à 5, ou à 10, par exemple compris entre 5 et 60).

De plus, quand on utilise un courant REC d'hydrogène de recyclage autour de l'unité d'hydrodésulfuration, on utilise aussi un courant de purge WGAS, pour éviter une accumulation d'impuretés. La boucle d'hydrogène tend en effet à concentrer le CO et le CO₂. L'invention, qui conduit à accepter des quantités notables de CO₂, permet alors d'augmenter le taux de recyclage REC/HYD, qui peut dépasser 4, ou même être compris entre 6 et 30. Ceci conduit à réduire la purge d'hydrogène WGAS nécessaire. On peut avantageusement contrôler le débit de purge pour que la teneur en CO dans la charge globale soit inférieure à 50 ppmv, et de préférence inférieure à 20 ppmv, mais, mais que la teneur en COx dans la charge globale soit supérieure à 120 ppmv.

[0008] Le procédé comprend typiquement au moins un traitement T1 de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC, ou leur mélange, ce traitement T1 réalisant une élimination de CO₂ limitée conduisant à l'obtention d'au moins 200 ppmv de CO₂ dans la charge globale.

De préférence, le procédé comprend au moins un traitement T2 de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC, ou leur mélange, ce traitement T2 réalisant une oxydation catalytique de CO par O₂ et/ou H₂O pour l'obtention d'au plus 50 ppmv de CO (et de préférence au plus 20 ppmv) dans la charge globale.

L'oxydation peut être réalisée par le procédé de conversion du CO à la vapeur d'eau, connu sous l'appellation de « shift conversion », qui peut être réalisée en un ou 2 étages.

De façon préférée, le procédé comprend un traitement de purification d'hydrogène effectué sur HYD, et optionnellement sur REC (ou une partie de REC) ou leur mélange, ce traitement comprenant un traitement T2 réalisant une oxydation catalytique de CO par O₂ (oxydation préférentielle de CO par rapport à l'hydrogène présent), suivie directement et sans élimination secondaire de CO₂ par la désulfuration de la coupe HC en présence du courant d'hydrogène ainsi purifié. On peut également combiner une conversion à la vapeur, typiquement basse température, et une oxydation préférentielle finale.

En variante, le procédé peut comprendre au moins un traitement T3 de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC, ou leur mélange, ce traitement T3 réalisant une méthanation catalytique de CO par H₂ pour l'obtention d'au plus 50 vppm de CO dans la charge globale. Dans ce cas, le procédé comprend souvent un traitement de purification d'hydrogène effectué sur HYD, et optionnellement sur REC ou leur mélange, ce traitement comprenant T3 réalisant une méthanation de CO par H₂, suivi directement et sans élimination secondaire de CO₂ par la désulfuration de la coupe HC en présence du courant d'hydrogène ainsi purifié. Bien que la méthanation tende à éliminer aussi le CO₂, les conditions de la méthanation peuvent être telles et/ou associées à la présence de CO₂ dissous dans la charge, que la charge globale contient tout de même des quantités notables de CO₂ (et de COx pouvant être supérieures à 120 ppmv).

De façon préférée, le procédé comprend un traitement de purification d'hydrogène effectué sur HYD, et optionnellement sur REC (ou une partie de REC) ou leur mélange, ce traitement comprenant un traitement T2 réalisant une oxydation catalytique de CO par O₂, suivi directement et sans élimination secondaire de CO₂ par la désulfuration de la coupe HC

en présence du courant d'hydrogène ainsi purifié.

[0009] Souvent, le procédé comprend également un traitement préliminaire T1 d'élimination de CO₂ effectué sur HYD en amont de T2 ou de T3, pour l'élimination de la plus grande partie du CO₂.

A titre d'exemple pour la production d'hydrogène d'appoint, on peut traiter du méthane par vaporéformage, suivi de une ou deux étapes de conversion du CO à la vapeur, et d'une élimination T1 de CO₂, par exemple par lavage avec une solution de méthyl-diéthanolamine, pour obtenir de l'hydrogène ayant une basse teneur résiduelle en CO, par exemple entre 2000 et 5000 ppmv et une teneur en CO₂ faible comprise entre 50 et 1000 ppmv. On peut alors traiter cet hydrogène par un traitement T2 d'oxydation préférentielle à l'oxygène (ou par conversion à la vapeur puis oxydation préférentielle), et le mélanger de préférence à une autre source d'hydrogène très pur (hydrogène de réformage catalytique, sensiblement dépourvu de CO et CO₂), avec un débit adéquat pour obtenir un hydrogène final d'appoint ayant une teneur en CO inférieure ou égale à 10, ou même à 5 ppmv, et une teneur en CO₂ comprise entre 120 et 1000 ppmv.

On trouvera des éléments techniques complémentaires, concernant les traitements de conversion à la vapeur, de méthanation, et d'élimination de CO₂ par lavage aux amines (ou autres liquides d'absorption) dans l'ouvrage de référence « Procédés de transformation », 1998, de P. LEPRINCE, aux éditions TECHNIP (Paris), pages 476-490.

Description du traitement préféré d'oxydation préférentielle du CO par l'oxygène :

[0010] De nombreux catalyseurs à base de métaux nobles supportés ou non peuvent catalyser la réaction d'oxydation du CO en CO₂ en présence d'oxygène. En présence d'hydrogène, il est néanmoins nécessaire d'utiliser un catalyseur qui ne transforme pas l'hydrogène en eau de façon trop importante. L'utilisation d'un catalyseur sélectif pour réaliser la réaction d'oxydation préférentielle du CO est donc une solution très intéressante pour résoudre les problèmes de purification d'hydrogène. Un très haut degré de sélectivité n'est cependant pas nécessaire dans le cadre de cette demande d'invention, la présence d'un peu de vapeur d'eau dans l'hydrogène ayant été purifié sur un catalyseur d'oxydation préférentielle n'étant pas totalement rédhibitoire pour une utilisation de l'hydrogène dans un procédé d'hydrodésulfuration sélectif d'essences oléfiniques. La quantité d'H₂S contenue dans l'hydrogène ne doit généralement pas excéder 10 ppmv (ppm volume), et de préférence 1 ppmv avant l'étape d'oxydation préférentielle. Le test à la lame de cuivre, bien connu de l'homme du métier, doit s'avérer négatif. Il y a donc lieu de purifier éventuellement l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré par toute méthode bien connue de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les procédés d'absorption, d'extraction ou de lavage aux amines ou des traitements de conversion chimique de l'H₂S, sans que cette liste puisse limiter d'une quelconque façon les traitements utilisables selon l'invention.

L'étape d'oxydation préférentielle du CO en CO₂ selon la présente invention peut être réalisée par exemple sur un catalyseur sélectif en présence d'hydrogène. Les métaux qui peuvent réaliser cette réaction peuvent être choisis parmi le groupe des métaux nobles, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au ou encore Cu, Cr, V, Mn ou Ce. Les métaux peuvent être utilisés seuls ou en association avec d'autres métaux ou bien encore sous forme d'alliages. Ils peuvent être utilisés sous forme métallique massive (filaments, mousse, éponge etc..) ou supportés sur des oxydes réfractaires poreux tels que l'alumine, la cérine, l'anatase ou le rutile, la zircone, la silice, l'oxyde de fer ferrique (α -Fe₂O₃) ou encore l'oxyde de zinc. Sans que cela puisse aucunement limiter la portée de cette invention, la réaction d'oxydation préférentielle du CO conforme à cette invention peut être réalisée par exemple sur un catalyseur à base d'or finement divisé sur hydroxyde ferrique. Un tel catalyseur peut être préparé selon une méthode décrite dans la publication de Haruta *et coll.*, *J. Catal.*, 1993, **144**, p.175 mais il peut être également préparé selon tout autre protocole décrit dans la littérature.

Le catalyseur est préparé par exemple par coprécipitation d'une solution contenant H₂AuCl₄.3H₂O et Fe(NO₃)₃.9H₂O et d'une solution contenant du carbonate de sodium. Ces deux solutions sont graduellement ajoutées puis vigoureusement agitées dans un réacteur de précipitation contenant de l'eau distillée. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C tout au long de l'ajout des deux solutions, pendant toute l'opération le pH est maintenu entre 8 et 8,5. Après filtration le précipité est lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chlorure (contrôle par réaction au nitrate d'argent) puis séché à 40°C dans une étuve sous vide pendant 12 h. La poudre obtenue est ensuite calcinée sous air sec à 400°C pendant 2h avec un débit d'air de 0,5 l/g catalyseur/h. Après broyage, une poudre de granulométrie moyenne voisine de 20 μ m et de surface environ 60 m²/g est obtenue. Le catalyseur contient une quantité de 3% poids d'Au.

La mise en forme du catalyseur peut se faire par toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier, on peut citer par exemple et sans que cela puisse limiter la portée de l'invention, le dépôt sur monolithe à l'aide d'un wash-coat (revêtement déposé en phase liquide), la granulation, l'extrusion etc...

Description de l'étape d'hydrodésulfuration

[0011] L'étape d'hydrodésulfuration est réalisée sur un catalyseur qui comprend au moins un élément du groupe VIII et de préférence un élément du groupe VIII et un élément du groupe VI_B. L'élément du groupe VIII est choisi parmi le groupe constitué du nickel, cobalt, fer. L'élément du groupe VI_B, si il est présent est de préférence du molybdène ou du

tungstène. Les métaux sont déposés sur un support solide amorphe choisi parmi le groupe constitué de la silice, du carbure de silicium ou de l'alumine, mis en forme sous forme de billes ou d'extrudés. Pour hydrodésulfurer sélectivement les fractions carbonées contenant des oléfines, il est préférable d'utiliser des catalyseurs contenant du cobalt et du molybdène sur un support à base d'alumine.

L'étape d'hydrodésulfuration pourra avantageusement être mise en oeuvre en deux étapes, une première étape d'hydrodésulfuration permettant de transformer plus de 50 % du soufre présent dans la charge en H_2S , et une étape de finition constituée, au choix d'une étape d'hydrogénolyse des composés soufrés saturés sur un catalyseur contenant un métal du groupe VIII, ou d'une étape d'hydrodésulfuration sur un catalyseur présentant une activité plus faible que le catalyseur de la première étape. Ce type d'enchaînement permet d'améliorer la sélectivité de l'étape d'hydrodésulfuration.

[0012] Le ou les catalyseurs mis en oeuvre au cours de cette étape sont sous forme sulfurée. La procédure de sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ. Dans le premier cas, le catalyseur est sulfuré avant son chargement dans le réacteur, alors que dans le deuxième cas, le catalyseur est chargé dans le réacteur sous forme d'oxydes métalliques, la sulfuration est réalisée dans le réacteur par injection d' H_2S ou de composés susceptibles de se décomposer en H_2S tels que le DMDS et d'hydrogène. Toute méthode de sulfuration classiquement utilisée par l'homme du métier permettant de sulfurer au moins 50% et de préférence 70% des oxydes métalliques déposés sur le support peut être mise en oeuvre.

[0013] La pression du réacteur est généralement comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa, le débit d'hydrogène est tel que le rapport des débits d'hydrogène en normaux litres par heure sur le débit d'hydrocarbures en litres par heure soit compris entre 50 et 800 et de préférence entre 60 et 600. La température est comprise entre 200°C et 400°C et de préférence entre 230°C et 350°C selon la teneur en soufre de la fraction hydrocarbonée à désulfurer.

Exemples :

Exemple 1 : comparatif

[0014] Une unité pilote constituée d'un réacteur d'une capacité de 200 ml est chargée de 100 ml de catalyseur HR806S commercialisé par la société AXENS. Ce catalyseur est à base de cobalt et molybdène déposé sur alumine, il est livré sous forme présulfurée et ne nécessite donc pas d'étape de sulfuration ultérieure avant mise en contact avec la charge. La charge traitée est une essence A issue d'une unité de craquage catalytique. Cette essence a été dépentanisée afin de ne traiter que la fraction C_6+ en hydrodésulfuration. Cette charge contient 425 ppm de soufre dont 6 ppm de soufre sous forme de mercaptans et un indice de brome mesuré selon la méthode ASTM D1159-98 de 49 g/100 g. Les points de coupe de cette essence A ont été déterminés par distillation simulée : l'essence A présente des points 5% poids et 95% poids respectivement de 61°C et 229 °C.

[0015] L'essence A est mélangée à de l'hydrogène pur et est injectée dans le réacteur. La pression est maintenue à 2,1 MPa, le débit de charge est de 400 ml/h, ce qui représente une vitesse spatiale horaire (VVH) de 4 h^{-1} , le débit d'hydrogène est de 120 litre par heure, ce qui représente un débit de 300 litres (normaux) d'hydrogène par litre de charge. Trois températures différentes ont été testées.

La sélectivité apparente du catalyseur est calculée pour chaque point comme étant le rapport des constantes de vitesse apparente d'ordre 1 entre la vitesse de désulfuration et la vitesse d'hydrogénation des oléfines.

Les teneurs en soufre et en oléfines mesurées par l'indice de brome ainsi que les sélectivités sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1

Température	°C	260	280	300
Soufre recette	ppm	64	18	9
IBr recette	g/100g	37.9	31.4	22.4
Sélectivité		7.4	7.1	4.9

Exemple 2 : comparatif

[0016] Afin de mesurer l'influence du CO et du CO_2 sur les performances du catalyseur, on utilise une bouteille d'hydrogène contenant 100 ppmv de CO et 350 ppmv de CO_2 . Cet hydrogène est mélangé à l'essence A selon des débits identiques à ceux de l'exemple 1. Le mélange ainsi constitué présente des teneurs en CO de 65 ppmv et en CO_2 de 228 ppmv. Les conditions opératoires sont identiques à l'exemple 1. Le tableau 2 présente les résultats des essais.

Tableau 2

Température	°C	260	280	300
Soufre recette	ppm	103	25	13
IBr	g/100g	38.4	32.3	23.6
Sélectivité		5.8	6.8	4.8

[0017] La présence de CO et CO₂ à hauteur respectivement de 65 ppmv et 228 ppmv dans le mélange de l'hydrogène et de l'essence A dégrade l'activité hydrodésulfurante du catalyseur. Par contre, l'activité hydrogénante est peu affectée, ce qui induit une dégradation de la sélectivité.

Exemple 3 : selon l'invention

[0018] L'exemple 3 est réalisé selon l'invention, c'est à dire que l'hydrogène contenant le CO et CO₂ utilisé dans l'exemple 2 est prétraité pour oxyder le CO en CO₂. L'oxydation est réalisée en mélangeant l'hydrogène à de l'oxygène et en traitant le mélange sur un catalyseur d'oxydation. L'hydrogène est mélangé à un flux d'oxygène pur, dont le débit est ajusté de sorte que le rapport molaire entre l'oxygène et le CO est de 1,1. Le réacteur est opéré à une température proche de la température ambiante (50°C), à une pression de 2,1 MPa.

[0019] Le catalyseur est préparé par exemple par coprécipitation d'une solution contenant H₂AuCl₄.3H₂O et Fe(NO₃)₃.9H₂O et d'une solution contenant du carbonate de sodium. Ces deux solutions sont graduellement ajoutées puis vigoureusement agitées dans un réacteur de précipitation contenant de l'eau distillée. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C tout au long de l'ajout des deux solutions, pendant toute l'opération le pH est maintenu entre 8 et 8,5. Après filtration le précipité est lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chlorure (contrôle par réaction au nitrate d'argent) puis séché à 40°C dans une étuve sous vide pendant 12 h. La poudre obtenue est ensuite calcinée sous air sec à 400°C pendant 2h avec un débit d'air de 0,5 l/g catalyseur/h. Après broyage, une poudre de granulométrie moyenne voisine de 20 µm et de surface environ 60 m²/g est obtenue. Le catalyseur contient une quantité de 3% poids d'Au. Une analyse par diffraction des rayons X permet à partir de la raie Au (111) d'obtenir la taille des particules d'or qui est de 60 Å. Le catalyseur (100 mg, dilué dans un rapport 1:20 avec de l' α -Al₂O₃) est ensuite disposé dans un réacteur en inox de diamètre interne 10 mm puis inséré dans un four tubulaire chauffé par l'intermédiaire d'une double enveloppe à 50°C. Le débit d'hydrogène est ajusté à 5x10⁴ Nml /h/ g catalyseur, de telle sorte que la vitesse spatiale horaire est de 5x10⁵ h⁻¹, la densité du catalyseur étant égale à 1 g/cm³. L'analyse du gaz entrant dans le réacteur ainsi que celle des effluents (CO, CO₂, H₂O, O₂) est réalisée par chromatographie en phase gazeuse équipée de deux détecteurs catharométriques.

Après passage de l'hydrogène sur le catalyseur d'oxydation préférentielle dans les conditions décrites, la teneur stabilisée en CO et CO₂ de l'hydrogène ainsi traité est respectivement de 17 ppmv et 430 ppmv.

Une bouteille de gaz hydrogène sous pression contenant environ 17 pmv de CO et 430 ppmv de CO₂ a été fabriquée suite à ces résultats. Le gaz qu'elle contient a ensuite été mélangé à l'essence A et envoyé dans le réacteur utilisé dans les exemples 1 et 2, dans les mêmes conditions opératoires. Le mélange ainsi constitué présente une teneur en CO de 11 ppmv et une teneur en CO₂ de 283 ppmv. Le tableau 3 présente les résultats des essais.

Tableau 3

Température	°C	260	280	300
Soufre recette	ppm	71	20	10
IBr	g/100g	38.1	31.8	22.9
Sélectivité		7.1	7.1	4.9

[0020] La mise en oeuvre de l'étape d'oxydation pour prétraiter l'hydrogène permet d'améliorer significativement l'activité en hydrodésulfuration du catalyseur et de retrouver des performances en activité et sélectivité proches de celles des essais réalisés avec de l'hydrogène exempt de CO et CO₂ présentés à l'exemple 1.

[0021] Par conséquent, la mise en oeuvre d'une étape de prétraitement oxydant du CO permet, à l'aide d'un dispositif simple, de limiter fortement l'effet néfaste de la présence de CO dans l'hydrogène sur les performances des catalyseurs d'hydrodésulfuration, et ceci sans qu'il soit nécessaire d'éliminer également de façon importante le CO₂.

Revendications

1. Procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe hydrocarbonée HC comprenant au moins 5 % poids d'oléfines, dans lequel on mélange ladite coupe hydrocarbonée, un courant HYD d'hydrogène d'appoint, et optionnellement un courant REC d'hydrogène de recyclage, pour former une charge globale que l'on alimente à l'entrée d'au moins un réacteur comprenant un catalyseur de désulfuration, dans des conditions opératoires permettant de transformer les composés soufrés organiques de la coupe HC en H_2S , dans lequel on choisit la ou les sources d'hydrogène formant le courant HYD, et optionnellement on réalise au moins un traitement de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC, ou leur mélange, de façon à ce que ladite charge globale comprenne au plus 50 vppm de CO, et au moins 120 vppm de COx, avec $COx = CO + \frac{1}{2}CO_2$.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on choisit la ou les sources d'hydrogène formant le courant HYD, et l'on réalise au moins un traitement de purification d'hydrogène effectué sur une partie au moins de HYD, de façon à ce que HYD comprenne au plus 50 vppm de CO, et au moins 120 vppm de COx.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, comprenant au moins un traitement T1 de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC, ou leur mélange, ce traitement T1 réalisant une élimination de CO_2 limitée conduisant à l'obtention d'au moins 200 vppm de CO_2 dans la charge globale.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, comprenant au moins un traitement T2 de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC, ou leur mélange, ce traitement T2 réalisant une oxydation catalytique de CO par O_2 et/ou H_2O pour l'obtention d'au plus 50 vppm de CO dans la charge globale.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, comprenant au moins un traitement T3 de purification d'hydrogène effectué sur HYD, REC, ou leur mélange, ce traitement T3 réalisant une méthanation catalytique de CO par H_2 pour l'obtention d'au plus 50 vppm de CO dans la charge globale.
6. Procédé selon la revendication 4, comprenant un traitement de purification d'hydrogène effectué sur HYD, et optionnellement sur REC ou leur mélange, ce traitement comprenant un traitement T2 réalisant une oxydation catalytique de CO par O_2 , suivi directement et sans élimination secondaire de CO_2 par la désulfuration de la coupe HC en présence du courant d'hydrogène ainsi purifié.
7. Procédé selon la revendication 5, comprenant un traitement de purification d'hydrogène effectué sur HYD, et optionnellement sur REC ou leur mélange, ce traitement comprenant T3 réalisant une méthanation de CO par H_2 , suivi directement et sans élimination secondaire de CO_2 par la désulfuration de la coupe HC en présence du courant d'hydrogène ainsi purifié.
8. Procédé selon l'une des revendication 6 et 7, comprenant un traitement T1 d'élimination de CO_2 effectué sur HYD en amont de T2 ou de T3.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant un recyclage REC d'hydrogène et une purge d'hydrogène recyclé WGAS, dans lequel on contrôle le débit de la purge WGAS pour que la teneur en CO dans la charge globale soit inférieure à 50 ppmv, mais que la teneur en COx dans la charge globale soit supérieure à 120 ppmv.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, pour l'hydrodésulfuration d'une coupe d'essence oléfinique, réalisée sur un catalyseur qui comprend au moins un élément du groupe VIII et optionnellement un élément du groupe VI_B , l'élément du groupe VIII étant choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt et le fer, l'élément optionnel du groupe VI_B est le molybdène ou le tungstène, dans lequel la pression du réacteur est comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa, le rapport du débit d'hydrogène en normaux litres par heure sur le débit d'hydrocarbures en litres par heure est compris entre 50 et 800, et la température est comprise entre 200°C et 400°C.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le catalyseur comprend du cobalt et du molybdène.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,A	US 2003/221994 A1 (ELLIS EDWARD S ET AL) 4 décembre 2003 (2003-12-04) * alinéas [0005], [0010], [0028]; revendication 1; exemples *	1-11	C10G45/08
A	GB 1 028 245 A (THE GAS COUNCIL) 4 mai 1966 (1966-05-04) * page 1, ligne 22-33; exemples *	1-11	
A	US 4 206 036 A (KAWAGOSHI, HIROSHI ET AL) 3 juin 1980 (1980-06-03) * colonne 2, ligne 8-27; revendications 1,2; exemples *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 12 janvier 2006	Examineur Schoofs, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 05 29 1688

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-01-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2003221994	A1	04-12-2003	AU	2003228981 A1	19-12-2003
			CA	2484980 A1	11-12-2003
			EP	1506269 A1	16-02-2005
			JP	2005527693 T	15-09-2005
			WO	03102114 A1	11-12-2003

GB 1028245	A	04-05-1966	AT	255621 B	10-07-1967
			BE	636417 A	
			CH	478220 A	15-09-1969
			DE	1470561 A1	05-12-1968
			DK	114006 B	19-05-1969
			ES	290942 A1	16-01-1964
			NO	115485 B	14-10-1968

US 4206036	A	03-06-1980	DE	2838231 A1	08-03-1979
			FR	2401979 A1	30-03-1979
			GB	2003916 A	21-03-1979

EPO FORM P0460

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