

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 659 163 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**24.05.2006 Bulletin 2006/21**

(51) Int Cl.:

**C10G 45/00 (2006.01)**

**C10G 29/20 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **05292373.7**

(22) Date de dépôt: **08.11.2005**

(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: **17.11.2004 FR 0412206**

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

(72) Inventeurs:

- **Leplat, Sébastien  
69003 Lyon (FR)**
- **Picard, Florent  
69360 Saint-Symphorien d'Ozon (FR)**
- **Marchal, Nathalie  
69230 Saint-Génis-Laval (FR)**

(54) **Procédé de transformation des composés soufrés saturés d'une coupe hydrocarbonée contenant peu ou pas d'oléfines**

(57) L'invention concerne un procédé de transformation des mercaptans contenus dans une coupe hydrocarbonée contenant peu ou pas d'oléfines en composés soufrés plus lourds. Le procédé comprend une première étape de mélange de la coupe à traiter avec de l'hydrogène et éventuellement une coupe oléfinique, puis une

seconde étape de réaction du mélange issu de la première étape sur un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIII. L'invention concerne également l'application du procédé au traitement d'une essence de distillation directe.

**EP 1 659 163 A1**

**Description****Domaine technique de l'invention**

5 **[0001]** L'invention concerne un procédé d'adoucissement et de désulfuration de fractions hydrocarbonées contenant généralement moins de 1 % poids d'oléfines, et du soufre principalement sous forme de mercaptans. Le procédé décrit dans la présente invention est particulièrement adapté au traitement des fractions hydrocarbonées issues de la distillation atmosphérique, telles que par exemple les fractions essence, kérosène ou gasoil légers.

10 Ces fractions hydrocarbonées contiennent des quantités variables de mercaptans qui leur confèrent un caractère acide corrosif et malodorant. Les solutions généralement mises en oeuvre pour traiter ces mercaptans consistent à oxyder les mercaptans en disulfures, puis à séparer ces derniers, plus lourds, généralement par distillation.

La présente invention propose une solution technique pour adoucir les fractions à traiter en transformant les mercaptans en sulfures, et éventuellement pour désulfurer les fractions à traiter en séparant les sulfures ainsi formés.

15 **[0002]** Le procédé consiste à mélanger la fraction hydrocarbonée à traiter avec d'une part une autre fraction hydrocarbonée contenant des composés insaturés, et d'autre part avec de l'hydrogène, puis à faire passer le mélange sur un catalyseur de type sulfure métallique dans des conditions optimisées pour promouvoir l'addition des mercaptans sur les composés insaturés de manière à former des composés soufrés de type sulfures. Les composés soufrés ainsi transformés présentent une température d'ébullition supérieure à leur température initiale et peuvent ensuite être séparés pour récupérer une fraction hydrocarbonée appauvrie en soufre.

20

**Art antérieur**

**[0003]** La réduction de la teneur en mercaptans dans les fractions hydrocarbonées directement issues de la distillation atmosphérique est généralement réalisée par un procédé dit "d'adoucissement".

25 Beaucoup de procédés d'adoucissement ne mettent pas en oeuvre la diminution de la teneur en soufre global, mais seulement la dimérisation des mercaptans en disulfures pour répondre aux spécifications. Cette oxydation des mercaptans est en général réalisée catalytiquement en utilisant l'oxygène comme agent d'oxydation.

30 Les procédés d'adoucissement extractifs permettent en revanche de soustraire le soufre de la charge. Ils consistent à mettre en contact le distillat à traiter avec une solution aqueuse basique (le plus souvent à base d'hydroxyde de sodium) qui permet de récupérer les mercaptans. La solution basique est ensuite régénérée par oxydation catalytique des mercaptides de sodium en disulfures.

35 Le brevet US 3,574,093 décrit la mise en oeuvre d'un tel procédé pour des essences et des coupes plus légères (C3-C4). De nombreuses améliorations ont été apportées au procédé, telles que l'utilisation d'amines aliphatiques en petites quantités dans des solutions à base d'hydroxyde de sodium (brevets US 2,546,345 et US 2,853,431). La méthode nécessite cependant un très important volume de solution et de nombreux étages d'extraction, ce qui limite son intérêt. L'utilisation d'hydroxydes de métaux ne se limite pas à l'extraction liquide-liquide. L'enseignement du brevet US 2,808,365 nous montre qu'un « solide alcalin » obtenu par action d'hydroxyde de sodium sur du carbonate de calcium peut servir de catalyseur à l'oxydation des mercaptans en présence d'époxydes en faibles quantités dans la charge.

40 D'autres supports, tels que des charbons actifs, ont été imprégnés d'une solution basique pour jouer le rôle de catalyseurs (brevet GB 763625).

De nombreuses molécules oxydantes sont utilisées sous forme supportée pour réaliser l'oxydation des mercaptans. Elles présentent toutefois l'inconvénient de laisser le plus souvent des traces indésirables de métaux dans l'effluent adouci.

45 Le brevet US 2,255,394 fait état de l'utilisation du cuivre sous sa forme  $\text{CuCl}_2$ , alors que l'adoucissement est réalisé en présence d'oxygène par l'ajout de composés organométalliques du type  $\text{Et}_2\text{Ni}$  directement dans la charge selon le brevet US,3,053,756.

Des catalyseurs à base de  $\text{CrO}_3$  ou plus récemment de phtalocyanine de Cobalt sont aussi utilisés. L'avantage du procédé au phtalocyanine de Cobalt est de pouvoir se dérouler en phase supportée pour un adoucissement simple, ou en phase aqueuse basique dans sa variante extractive.

50 La liste est non exhaustive et d'autres métaux ont été testés, toujours dans le but d'oxyder les mercaptans en disulfures.

**[0004]** L'adoucissement des fractions hydrocarbonées peut également être réalisée par réaction d'addition des mercaptans sur les dioléfines.

55 Ces réactions sont notamment envisagées dans le cas du traitement des essences contenant à la fois des mercaptans et des composés hydrocarbonés insaturés, comme par exemple les essences de FCC (Fluid Catalytic Cracking) dans lesquelles les composés insaturés, de nature le plus souvent oléfinique, sont largement présents.

Le brevet US 2003/0094399 A1 décrit un procédé dans lequel on utilise une colonne à distiller dans laquelle la conversion des mercaptans en sulfures est réalisée en tête de colonne au contact d'un catalyseur d'hydrogénation mettant en jeu un métal du Groupe VIII.

## EP 1 659 163 A1

Le brevet FR 2821851 A1 décrit également un procédé pour alourdir des mercaptans par addition sur les oléfines à l'aide d'un catalyseur comprenant au moins un élément du Groupe VIII.

Le même type de réactions est envisagé dans le brevet US 5,659,106A sur un catalyseur acide tel qu'une résine sulfonée. Dans ce cas, la réaction est mise en oeuvre en absence d'hydrogène.

5 [0005] Des solutions non catalytiques sont également présentées dans la littérature.

Par exemple, dans le brevet US 2,694,034, une méthode d'adoucissement faisant intervenir des composés insaturés est développée. Un naphta saturé riche en mercaptans est traité en ajoutant un composé oléfinique (de 1 à 10% poids) en présence d'un inhibiteur du type phenylène diamine, à raison de 0,0001% à 1% poids. Après une durée de stockage suffisante, la concentration en mercaptans du mélange répond aux spécifications.

10 [0006] En conclusion, il n'existe aucune solution proposée dans la littérature qui permette de transformer les mercaptans pour adoucir, voire désulfurer les fractions hydrocarbonées issues de la distillation atmosphérique, par des voies catalytiques autres que l'oxydation des mercaptans en disulfures.

Les solutions basées sur l'addition des mercaptans sur des composés insaturés ne sont décrites que pour des fractions hydrocarbonées contenant des quantités importantes d'oléfines telles que les essences de craquage catalytique ou thermique. La présente invention propose une solution simple pour transformer, voire séparer les composés soufrés saturés présents dans les fractions hydrocarbonées issues de la distillation atmosphérique.

### Description sommaire de l'invention

20 [0007] Le procédé décrit dans la présente invention propose une solution pour adoucir, voire désulfurer partiellement, les fractions hydrocarbonées dépourvues d'oléfines ou contenant de faibles proportions de composés insaturés. On entend par fractions hydrocarbonées contenant peu ou pas d'oléfines, des fractions ayant moins de 5% d'oléfines, et préférentiellement moins de 1 % d'oléfines.

Le procédé décrit dans la présente invention est particulièrement adapté au traitement des fractions hydrocarbonées issues de la distillation atmosphérique, telles que par exemple les fractions essence, kérosène ou gasoil légers.

25 Le procédé consiste à mélanger à la fraction d'hydrocarbures à traiter, de l'hydrogène et éventuellement une autre fraction d'hydrocarbures contenant des oléfines dite fraction oléfinique. Cette fraction oléfinique est généralement issue de procédés de craquage tels que le FCC, le vapocraqueur, ou une unité de cokage. L'hydrogène peut provenir de toute source présente dans la raffinerie. Les quantités d'hydrogène nécessaires sont généralement suffisamment faibles pour ne pas nécessiter l'implantation complémentaire d'une unité de production d'hydrogène dédiée. Le mélange résultant doit être tel que d'une part le rapport molaire H<sub>2</sub>/oléfines soit compris entre 0,03 et 2 de préférence entre 0,05 et 1, de manière plus préférée entre 0,2 et 0,8, et d'autre part le rapport molaire oléfines/mercaptans soit compris entre 5 et 5000 et de préférence entre 10 et 1000, de manière plus préférée entre 80 et 600, voire entre 150 et 400.

30 Le mélange répondant aux deux conditions précédentes est ensuite injecté dans un réacteur contenant un catalyseur susceptible de faire réagir les composés soufrés saturés tels que les mercaptans présents. Pour être effective, la réaction doit être réalisée en présence d'hydrogène.

35 [0008] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la charge non oléfinique traitée est une fraction essence issue de la distillation atmosphérique dont le point final d'ébullition est inférieur à 250°C, et de préférence inférieur à 220°C. Mais dans certains cas qui font toujours partie du domaine de l'invention, la charge à traiter pourra elle même contenir une certaine quantité d'oléfines à laquelle il faudra rajouter seulement une quantité d'hydrogène déterminée pour se retrouver dans la plage de rapport H<sub>2</sub>/oléfines définie précédemment, soit entre 0,03 et 2, et de préférence entre 0,05 et 1.

40 Dans les cas où il faut également rajouter à la charge à traiter une certaine quantité d'oléfines, ces dernières proviendront généralement d'une essence oléfinique telle que par exemple une essence de craquage généralement issue d'une unité de craquage catalytique ou thermique.

45 [0009] Le procédé de transformation des mercaptans contenus dans une charge hydrocarbonée contenant moins de 1% d'oléfines selon l'invention pourra comporter une étape additionnelle de séparation des composés soufrés formés lors de l'étape réactionnelle, de manière à produire un effluent contenant moins de 50 % poids des composés soufrés présents dans la charge, et une coupe contenant la majorité des composés soufrés.

50 [0010] Le procédé selon l'invention permet donc de transformer les mercaptans en composés soufrés plus lourds avec un taux de conversion généralement d'au moins 50 % poids.

### Description détaillée de l'invention

55 [0011] L'invention peut se définir comme un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée, généralement une essence contenant peu ou pas d'oléfines, généralement moins de 5% d'oléfines, et typiquement moins de 1 % d'oléfines, de manière à transformer et éventuellement éliminer les composés soufrés qu'elle contient, notamment les mercaptans. Le procédé selon l'invention comprend au moins 2 étapes.

## EP 1 659 163 A1

- Une première étape dite de mélange, qui consiste à mélanger la charge hydrocarbonée à traiter et contenant les mercaptans avec une certaine quantité d'hydrogène et éventuellement avec une fraction oléfinique.
- Une seconde étape dite réactionnelle, qui consiste à faire réagir le mélange résultant de la première étape sur un catalyseur comportant au moins un métal du groupe VIII de manière à transformer les mercaptans en sulfures. On appellera dans la suite du texte cette réaction transformation des mercaptans en sulfures.

La charge hydrocarbonée à traiter contient généralement moins de 1% poids d'oléfines et plus de 50 ppm poids de soufre principalement sous forme de mercaptans.

La présente invention s'applique plus particulièrement au traitement des coupes essences directement issues de la distillation atmosphérique qui sont généralement pratiquement dépourvues d'oléfines et riches en composés soufrés saturés. Mais elle peut s'appliquer à d'autres charges tels que des distillats contenant également peu ou pas d'oléfines. Par composés soufrés saturés, on entend les composés soufrés appartenant aux familles des mercaptans ou sulfures. Les températures d'ébullition de la charge à traiter sont inférieures à 350°C, et de préférence inférieure à 250°C, ce qui correspond généralement à une coupe essence.

**[0012]** Les fractions oléfiniques présentes dans la raffinerie sont généralement issues d'unités de craquage tel que le craquage catalytique, thermique ou le vapocraquage.

**[0013]** Les températures d'ébullition de cette fraction oléfinique sont généralement inférieures à 250°C.

Toutefois, il est préférable d'utiliser des fractions hydrocarbonées contenant des oléfines à 4, 5 ou 6 atomes de carbone afin d'améliorer le rendement de la réaction d'alourdissement des composés soufrés.

L'hydrogène est également le plus souvent issu de la raffinerie. On utilise un hydrogène pratiquement dépourvu d'H<sub>2</sub>S car ce composé peut réagir avec les oléfines pour former des composés soufrés indésirables. L'hydrogène pourra provenir soit d'une unité spécifique de production d'hydrogène soit par exemple de l'unité de reformage catalytique des essences.

**[0014]** L'étape réactionnelle consiste à faire passer le mélange constitué à l'issue de l'étape de mélange sur un catalyseur opéré en lit fixe, dans des conditions opératoires optimisées.

Le catalyseur utilisé dans le réacteur est un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support inerte à base d'oxyde de métal poreux. De préférence, le support est constitué d'alumine, de silice, d'oxyde de titane ou contient au moins 50 % d'alumine.

Un autre métal du groupe VIb peut être associé au métal du groupe VIII pour former un catalyseur bimétallique.

La quantité de métal du groupe VIII sous forme oxyde est comprise entre 1 % et 30% poids. La quantité de métal du groupe VIb sous forme oxyde est comprise entre 0% et 20% poids.

On utilisera de préférence les catalyseurs à base de nickel, ou les catalyseurs à base d'oxyde mixte de nickel et de molybdène ou de tungstène.

Typiquement le catalyseur utilisé dans l'étape réactionnelle contient entre 1 et 30 % poids de NiO et entre 0% et 20% poids de MoO<sub>3</sub>.

Avant injection des charges à traiter, le catalyseur peut subir une étape préalable de sulfuration afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures.

La sulfuration est réalisée en présence d'H<sub>2</sub>S, soit injecté directement en mélange avec de l'hydrogène, soit généré in situ dans le réacteur par hydrogénolyse d'un composé soufré, de sorte que le taux de sulfuration des métaux du catalyseur soit supérieur à 50%, et de préférence supérieur à 90%.

La température du réacteur est généralement comprise entre 100°C et 250°C, et de préférence entre 140°C et 200°C.

Le réacteur est opéré à une pression comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa, et de préférence entre 1 MPa et 3 MPa, et à une VVH comprise entre 1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>. et de façon préférée entre 1,5 h<sup>-1</sup> et 8 h<sup>-1</sup>.

Le débit d'hydrogène est généralement ajusté afin d'obtenir un rapport molaire entre l'hydrogène et les oléfines compris entre 0,03 et 2 et de préférence entre 0,05 et 1.

Dans ces conditions, et de manière inattendue, les composés soufrés saturés présents dans la charge sont transformés en composés soufrés saturés de température d'ébullition supérieure.

Les composés saturés appartiennent aux familles constituées des mercaptans, sulfures et CS<sub>2</sub>.

La conversion est mesurée par le taux de transformation des mercaptans en composés plus lourds, c'est à dire présentant une température d'ébullition plus élevée.

Par ailleurs, le rapport molaire entre les oléfines et l'hydrogène est optimisé afin de limiter la désactivation du catalyseur par le dépôt de carbone issu des composés oléfiniques.

En l'absence d'hydrogène, le catalyseur subit une forte désactivation, et le taux de conversion des mercaptans est nettement diminué.

**[0015]** A l'issue de l'étape réactionnelle, l'effluent est appauvri en composés soufrés saturés légers et plus particulièrement en mercaptans.

Le taux de transformation des mercaptans contenant 1 à 4 atomes de carbone est généralement compris entre 50% et 100%. La fraction ainsi produite est donc adoucie au sens bien connu de l'homme du métier.

## EP 1 659 163 A1

[0016] Une troisième étape peut être mise en oeuvre de façon optionnelle si l'on cherche à diminuer la teneur en soufre de la charge à traiter.

[0017] Cette troisième étape, dite de séparation, consiste à séparer les composés soufrés formés au cours de l'étape réactionnelle, de l'effluent hydrocarboné de la dite étape réactionnelle.

L'étape de séparation peut consister en toute méthode capable de réaliser cette séparation.

Toutefois, on préférera utiliser une méthode de séparation physique basée sur les températures d'ébullition des composés à séparer, comme par exemple, un simple flash, ou une distillation dans une colonne à distiller.

Dans ce cas, la fraction légère récupérée en tête de colonne contient la majorité de la fraction hydrocarbonée saturée, et est appauvrie en composés soufrés et en mercaptans.

La fraction lourde récupérée en fond de colonne concentre les composés soufrés formés lors de l'étape réactionnelle. Cette fraction peut être traitée dans une unité d'hydrodésulfuration pour en extraire le soufre. La mise en oeuvre de l'étape de séparation consécutivement à l'étape réactionnelle, permet donc de désulfurer la charge hydrocarbonée à traiter sans avoir recours à un procédé classique d'hydrodésulfuration pour au moins une partie de l'effluent hydrocarboné.

### Exemples

[0018] Une série de tests a été menée dans une unité pilote chargée avec 100 cm<sup>3</sup> de catalyseur.

Le catalyseur utilisé contient du nickel et du molybdène sur un support alumine (catalyseur commercialisé sous la référence HR845 par la société Axens). Avant injection de la charge, le catalyseur est sulfuré par un mélange H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S à 350°C. Au cours des essais, la température, la pression et la vitesse spatiale sont maintenues constantes respectivement à 180°C, 2,5 MPa et 4 h<sup>-1</sup> pour l'ensemble des essais réalisés.

#### Exemple 1 (selon l'art antérieur)

[0019] Dans cet exemple, une essence **A** de distillation atmosphérique d'un pétrole brut est injectée dans un réacteur en absence d'hydrogène.

[0020] En sortie du réacteur, l'effluent **B1** est séparé par distillation en deux fractions avec un point de coupe correspondant à une température de 100°C. Les deux fractions obtenues sont notées **LCN1** (fraction légère) et **HCN1** (fraction lourde). Les caractéristiques des différentes essences sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1

Caractéristiques	Essence A	Effluent B1	LCN1	HCN1
T <sub>5%</sub> - T <sub>95%</sub>	25-125	25-125	25-100	100-125
Rendement par fraction (%)	100	100	74,6	25,4
Densité 15/4	0,702	0,705	0,68	0,763
Soufre total (ppm)	300	300	135	783
Soufre mercaptan (ppm)	160	129	135	111
Oléfine / RSH (mol/mol)	2,4	-	-	-
H <sub>2</sub> / Oléfine (mol/mol)	0	-	-	-
Chromatographie Gaz (%pds)				
Paraffines	67,4	67,4	74,6	47,4
Oléfines	0,1	0,1	0,1	0,0
Naphtènes	26,2	26,2	23,4	34,0
Aromatiques	6,3	6,3	1,9	18,6

[0021] La présence du catalyseur permet de réduire de 20% la teneur en mercaptans. Cependant, la teneur en mercaptans de la coupe LCN1 demeure élevée, et la répartition des mercaptans entre les coupes LCN1 et la HCN1 montre que la conversion observée affecte de manière équivalente les mercaptans légers et les mercaptans lourds, d'au moins cinq atomes de carbone. De plus on observe que la teneur en soufre organique reste inchangée au cours du traitement sur le catalyseur.

[0022] L'absence d'hydrogène et une teneur très basse en composés insaturés dans la charge ne permet pas d'obtenir une coupe légère notablement désulfurée.

[0023] Cependant, le soufre de cette fraction s'y trouve exclusivement sous forme de mercaptans, ce qui a pour

conséquence de concentrer le soufre non mercaptan dans la fraction lourde.

**Exemple 2 (selon l'invention)**

5 **[0024]** L'essence **A** est mélangée à une essence de craquage oléfinique **C** issue d'une unité de craquage catalytique avant d'être injectée dans le réacteur en présence d'hydrogène à raison de 5 litres d'hydrogène par litre de charge. L'essence **C** représente 10% en poids du mélange noté essence **D1**. L'essence **D1** mélangée à l'hydrogène est injectée sur le catalyseur.

10 **[0025]** En sortie du réacteur, l'effluent **B2** est séparé par distillation en deux fractions avec un point de coupe correspondant à une température de 100°C. Les deux fractions obtenues sont notées **LCN2** (fraction légère) et **HCN2** (fraction lourde). Le tableau 2 présente les caractéristiques des essences A, C et D1. Les caractéristiques des différentes coupes sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 2

Caractéristiques	Essence A	Essence C	Essence D1
T <sub>50%</sub> - T <sub>95%</sub>	25-125	25-215	25-215
Densité 15/4	0,702	0,746	0,707
Soufre total (ppm)	300	177	279
Soufre mercaptan (ppm)	160	8	151
Oléfines / RSH (mol/mol)	2,4	16430	91
Chromatographie Gaz (%pds)			
Paraffines	67,4	28,9	63,5
Oléfines	0,1	34,5	3,6
Naphtènes	26,2	7,6	24,4
Aromatiques	6,3	29	8,5

Tableau 3

Caractéristiques	Essence D1	Effluent B2	LCN2	HCN2
T <sub>5%</sub> - T <sub>95%</sub>	25-215	25-215	25-100	100-215
Fraction/Essence D1 (% <sub>w</sub> )	100	100	71,5	28,5
Densité 15/4	0,707	0,708	0,683	0,779
Soufre total (ppm)	279	279	34	893
Soufre mercaptan (ppm)	151	64,5	34	141
Oléfines / RSH (mol/mol)	<b>91</b>	-	-	-
H <sub>2</sub> / Oléfine (mol/mol)	<b>0,71</b>	-	-	-
Chromatographie Gaz (%pds)				
Paraffines	63,5	63,6	72,3	43
Oléfines	3,6	3,5	3,2	4,1
Naphtènes	24,4	24,4	22,7	28,4
Aromatiques	8,5	8,5	1,9	24,6

45 **[0026]** La présence simultanée d'oléfines et d'hydrogène dans le mélange D1 permet de réduire de 57% la teneur en mercaptans initiale. La conversion est trois fois supérieure à celle observée dans l'exemple 1. De plus, la répartition des mercaptans entre les coupes LCN2 et la HCN2 est largement modifiée, les mercaptans légers contenus dans la coupe LCN2 sont convertis préférentiellement.

**Exemple 3 (selon l'invention)**

[0027] L'essence **A** est mélangée à l'essence de craquage **C** avant d'être injectée dans le réacteur en présence d'hydrogène à raison de 5 litres d'hydrogène par litre de charge. L'essence **C** représente 20% poids du mélange noté essence **D2**.

[0028] En sortie du réacteur, l'effluent **B3** est séparé par distillation en deux fractions avec un point de coupe correspondant à une température de 100°C. Les deux fractions obtenues sont notées **LCN3** (fraction légère) et **HCN3** (fraction lourde). Le tableau 4 présente les caractéristiques des essences A, C et D2. Celles des différentes coupes sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 4

Caractéristique	Essence A	Essence C	Essence D2
T <sub>5%</sub> - T <sub>95%</sub>	25-125	25-215	25-215
Densité 15/4	0,702	0,746	0,715
Soufre total (ppm)	300	177	270
Soufre mercaptan (ppm)	160	8	134
Oléfines / RSH (mol/mol)	2,4	16430	196
Chromatographie Gaz (%pds)			
Paraffines	67,4	28,9	59,8
Oléfines	0,1	34,5	6,9
Naphtènes	26,2	7,6	22,5
Aromatiques	6,3	29	10,8

Tableau 5

Caractéristiques	Essence D2	Effluent B3	LCN3	HCN3
T <sub>50%</sub> - T <sub>95%</sub>	25-215	25-215	25-100	100-215
Fraction/Essence D2 (% <sub>w</sub> )	100	100	68,5	31,5
Densité 15/4	0,715	0,717	0,685	0,788
Soufre total (ppm)	270	270	32	789
Soufre mercaptan (ppm)	134	71	32	156
Oléfines / RSH (mol/mol)	<b>196</b>	-	-	-
H <sub>2</sub> / Oléfine (mol/mol)	<b>0,37</b>	-	-	-
Chromatographie Gaz (%pds)				
Paraffines	59,8	59,9	69,7	39,4
Oléfines	6,9	6,8	6,6	7,2
Naphtènes	22,5	22,5	21,9	23,8
Aromatiques	10,8	10,8	1,8	29,6

[0029] L'augmentation de la quantité d'oléfines injectée n'améliore pas significativement les performances, la conversion des mercaptans stagne autour de 50%. Le rapport H<sub>2</sub> / Oléfine est diminué ce qui favorise les problèmes de désactivation du catalyseur.

**Exemple 4 (selon l'invention)**

[0030] L'essence **A** est mélangée à l'essence de craquage **C** avant d'être injectée dans le réacteur en présence d'hydrogène à raison de 10 litres d'hydrogène par litre de charge.

L'essence **C** représentant 10% du mélange qui est noté l'essence **D3**.

[0031] En sortie du réacteur, l'effluent **B4** est séparé par distillation en deux fractions avec un point de coupe corres-

## EP 1 659 163 A1

pendant à une température de 100°C. Les deux fractions obtenues sont notées **LCN4** (fraction légère) et **HCN4** (fraction lourde). Le tableau 6 regroupe les caractéristiques des différentes essences.

**Tableau 6**

Caractéristiques	Essence D3	Effluent B4	LCN4	HCN4
T <sub>5%</sub> - T <sub>95%</sub>	25-215	25-215	25-100	100-215
Fraction/Essence D1(% <sub>w</sub> )	100	100	71,6	28,4
Densité 15/4	0,707	0,704	0,682	0,78
Soufre total (ppm)	279	279	32	901
Soufre mercaptan (ppm)	151	63	32	141
Oléfines / RSH (mol/mol)	<b>91</b>	-	-	-
H <sub>2</sub> / Oléfine (mol/mol)	<b>1,43</b>	-	-	-
Chromatographie Gaz (%pds)				
Paraffines	63,5	63,8	72,4	43,4
Oléfines	3,6	3,2	3	3,8
Naphtènes	24,4	24,4	22,7	28,4
Aromatiques	8,5	8,5	1,9	24,6

**[0032]** La présence d'insaturés et d'hydrogène constituent deux facteurs favorables à la conversion des mercaptans. Cependant, le rapport H<sub>2</sub>/Oléfines doit aussi être optimisé pour limiter la désactivation du catalyseur, la consommation en hydrogène et la saturation des oléfines.

### Revendications

1. Procédé de transformation des mercaptans contenus dans une charge hydrocarbonée contenant moins de 5% poids d'oléfines, comportant au moins deux étapes;
  - une première étape de mélange de la charge à traiter avec une quantité d'hydrogène, et éventuellement une quantité de coupe oléfinique, le mélange résultant étant **caractérisé par** un rapport molaire H<sub>2</sub>/oléfines compris entre 0,03 et 2, et de préférence entre 0,05 et 1, et un rapport molaire oléfines/mercaptans compris entre 5 et 5000, et préférentiellement compris entre 10 et 1000, et
  - une deuxième étape de réaction du mélange formé à l'issue de la première étape sur un catalyseur supporté contenant au moins un métal du groupe VIII, le procédé permettant de transformer les mercaptans en composés soufrés plus lourds, avec un taux de conversion d'au moins 50 %.
2. Procédé de transformation des mercaptans selon la revendication 1 dans lequel ladite charge hydrocarbonée contient moins de 1% poids d'oléfines
3. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape de réaction est réalisée à une température comprise entre 100°C et 250°C, et de préférence entre 140°C et 200°C.
4. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape de réaction est réalisée à une pression comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa, et de préférence entre 1 MPa et 3 MPa.
5. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape de réaction est réalisée à une pression VVH comprise entre 1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>, et de préférence entre 1,5 h<sup>-1</sup> et 8 h<sup>-1</sup>.
6. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la charge à traiter est une essence de distillation directe.
7. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'apport d'oléfines est réalisée en ajoutant à la charge à traiter une certaine quantité d'essence de craquage catalytique.

## EP 1 659 163 A1

- 5
8. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'effluent de l'étape réactionnelle appauvri en mercaptans est séparé des composés soufrés formés lors de la dite étape réactionnelle, de manière à produire un effluent contenant moins de 50 % de composés soufrés présents dans la charge, et une coupe contenant la majorité des composés soufrés.
- 10
9. Procédé de transformation des mercaptans selon la revendication 8, dans lequel l'étape de séparation est choisie dans le groupe formé par un flash ou une distillation.
- 15
10. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape réactionnelle contient en outre au moins un métal du groupe VIb.
- 20
11. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape réactionnelle contient entre 1 et 30 % poids de métal du groupe VIII sous forme oxyde, et entre 0% et 20% poids de métal du groupe VIb sous forme oxyde.
- 25
12. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape réactionnelle contient entre 1 et 30 % poids de NiO, et entre 0% et 20% poids de MoO<sub>3</sub>.
- 30
13. Procédé de transformation des mercaptans selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape réactionnelle subit une étape préalable de sulfuration de sorte que le taux de métal présent sous forme sulfuré soit supérieur à 50% et de préférence supérieur à 90%.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 2002/166798 A1 (DEBUISSCHERT QUENTIN ET AL) 14 novembre 2002 (2002-11-14) * revendications 1,5,7 * * page 3, alinéa 28 * * figures 1,2 * * page 4, alinéas 38,39,43 * * page 5, alinéas 56,57 - page 6, alinéas 58,59 * * page 6, alinéas 64,66,67 * * page 7, alinéas 68,69,75 * * page 9, alinéa 112 * -----	1-5,7-9,11,12	C10G45/00 C10G29/20
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		27 février 2006	Harf, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 05 29 2373

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.

27-02-2006

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002166798	A1	AUCUN	
-----			

EPO FORM P0460

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