



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.01.2007 Bulletin 2007/04

(51) Int Cl.:
C10G 65/02 (2006.01) C10G 45/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06291025.2**

(22) Date de dépôt: **22.06.2006**

(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

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

(72) Inventeurs:
• **Picard, Florent**
69360 Communay (FR)
• **Bouchy, Christophe**
69007 Lyon (FR)
• **Marchal, Nathalie**
69230 Saint-Genis-Laval (FR)

(30) Priorité: **18.07.2005 FR 0507685**

(54) **Nouveau procédé de désulfuration d'essences oléfiniques permettant de limiter la teneur en mercaptans**

(57) L'invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence contenant moins de 0,1% poids de soufre, issue d'une unité de craquage catalytique ou d'autres unités de conversion, ledit procédé comprenant au moins un réacteur d'hydrodésulfuration utilisant un catalyseur bimétallique travaillant à une VVH comprise

entre 0,1 h⁻¹ et 20 h⁻¹, une température comprise entre 220°C et 350°C, et une pression comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, et comprenant le recyclage d'une fraction de l'essence désulfurée à l'entrée du réacteur d'hydrodésulfuration avec un taux de recyclage compris entre 0,1 et 3 fois le débit d'essence à désulfurer.

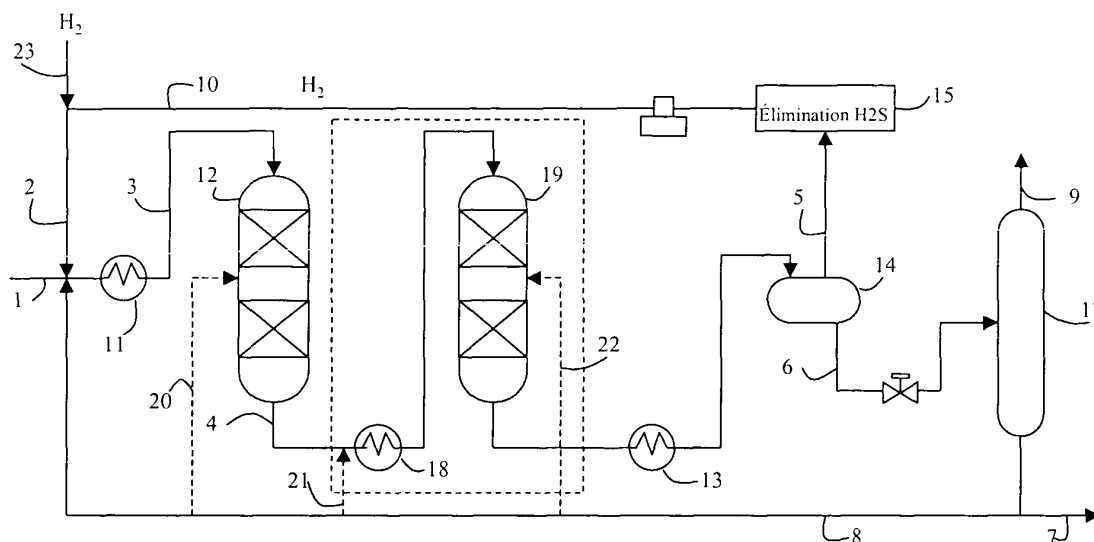


Figure 1

DescriptionDomaine de l'invention

[0001] La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue de façon beaucoup plus importante leur teneur en soufre. En effet, les normes environnementales contraignent les raffineurs à abaisser la teneur en soufre dans le pool essence à des valeurs inférieures ou au plus égales à 50 ppm en 2005, et qui devront être ramenées à 10 ppm au premier janvier 2009 au sein de la communauté européenne. De plus, les essences désulfurées doivent également satisfaire aux spécifications en terme de pouvoir corrosif. Le pouvoir corrosif des essences est essentiellement dû à la présence de composés soufrés acides tels que les mercaptans.

[0002] Les essences désulfurées doivent donc contenir peu de mercaptans pour limiter leur corrosivité.

[0003] La charge à traiter est généralement une coupe essence contenant du soufre telle que par exemple une coupe essence issue d'une unité de cokéfaction (coking), de viscoréduction (visbreaking), de vapocraquage ou de craquage catalytique (FCC). Ladite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique dont l'intervalle de distillation est typiquement compris entre 70°C et environ 250°C.

[0004] Dans la suite du texte on parlera de manière générale d'essence de craquage catalytique en élargissant cette définition à des essences pouvant contenir en plus d'une majeure partie d'essence issue d'une unité de craquage catalytique, des fractions d'essence issues d'autres unités de conversion.

[0005] Les essences de craquage catalytique peuvent constituer 30% à 50 % en volume du pool essence et présentent généralement des teneurs en oléfines et en soufre élevés. Or, le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90%, à l'essence issue du craquage catalytique. La désulfuration des essences, et principalement des essences de FCC, est donc d'une importance cruciale pour le respect des normes en vigueur et à venir.

Examen de l'art antérieur

[0006] L'hydrotraitement ou l'hydrodésulfuration des essences de craquage catalytique, lorsqu'il est réalisé dans des conditions classiques, permet de réduire la teneur en soufre de la coupe. Cependant, ces procédés présentent l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane de la coupe, en raison de l'hydrogénation d'une partie importante, voire de la totalité des oléfines dans les conditions habituelles de l'hydrotraitement.

[0007] Il existe des procédés permettant de désulfurer profondément les essences de FCC tout en maintenant l'indice d'octane à un niveau acceptable.

[0008] Ces procédés sont, pour la plupart, basés sur le principe de l'hydrodésulfuration sélective visant à transformer les composés soufrés en H₂S, tout en limitant l'hydrogénation des oléfines en paraffines, transformation qui induit une perte d'octane importante.

[0009] Toutefois, l'efficacité de ces procédés est limitée par la formation de mercaptans dits de recombinaison issus de l'addition de l'H₂S formé dans le réacteur avec les oléfines résiduelles. La formation de ces mercaptans de recombinaison est en particulier décrite dans le brevet US 6,231,754 et la demande de brevet WO01/40409 qui enseignent diverses combinaisons de conditions opératoires et de catalyseurs permettant de limiter la formation de mercaptans de recombinaison.

[0010] D'autres solutions au problème de la formation des mercaptans de recombinaison sont basées sur un traitement des essences partiellement désulfurées pour en extraire les dits mercaptans de recombinaison. Certaines de ces solutions sont décrites dans les demandes de brevets WO 02/28988 ou WO 01/79391.

[0011] Le procédé décrit dans la présente invention permet de diminuer significativement la formation de mercaptans de recombinaison, et de limiter la perte d'octane au cours de l'étape de désulfuration, sans faire appel à une étape complémentaire de traitement de l'essence. En effet, il a été trouvé par les inventeurs qu'il était possible d'améliorer les performances des procédés de désulfuration sélective des essences, en recyclant une fraction de l'essence désulfurée.

[0012] Il a été en effet observé qu'en mélangeant la charge à traiter avec une fraction de l'essence désulfurée, il était possible de diminuer significativement la fraction de composés soufrés présents sous forme de mercaptans dans les effluents désulfurés, tout en maintenant l'octane à des niveaux élevés.

[0013] La mise en oeuvre de recyclages appropriés pour désulfurer les essences est décrite dans certaines publications, mais dans des conditions et pour répondre à des problématiques différentes de l'objet de l'invention.

[0014] Par exemple, il est enseigné dans le brevet US 2,431,920 que les réactions de désulfuration, hydrogénation et déshydrogénation des essences sont améliorées en recyclant une fraction de l'effluent désulfuré afin de limiter la teneur en soufre de la charge à moins de 0,1 % poids.

[0015] Le brevet US 2,431,920 concerne des fractions essences qui contiennent plus de 0,1 % poids de soufre (soit plus de 1000 ppm poids) afin de désulfurer ces fractions et de saturer un moins une partie des oléfines.

[0016] La présente invention se différencie de l'art antérieur car elle est destinée à désulfurer d'une manière très

poussée des essences qui contiennent moins de 0,1 % poids de soufre, tout en limitant précisément le taux d'hydrogénation des oléfines ainsi que la formation de mercaptans.

Description sommaire de la figure:

[0017] La figure 1 représente un schéma du procédé selon l'invention dans lequel on a représenté en pointillé les éléments facultatifs du procédé.

Description sommaire de l'invention:

[0018] L'invention peut être décrite comme un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence contenant moins de 0,1 % poids de soufre, issue d'une unité de craquage catalytique, ou d'une essence issue d'autres unités de conversion, et contenant de préférence au moins une partie d'essence de craquage catalytique, comprenant au moins un réacteur d'hydrodésulfuration utilisant un catalyseur bimétallique travaillant à une VVH comprise entre 0,1 h⁻¹ et 20 h⁻¹, une température comprise entre 220°C et 350°C, et une pression comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa (1 MPa = 10⁶ Pascal = 10 bars), caractérisé par le recyclage d'une fraction de l'essence désulfurée à l'entrée du réacteur d'hydrodésulfuration, le taux de recyclage étant compris entre 0,1 et 3 fois le débit d'essence à désulfurer.

[0019] Le réacteur d'hydrodésulfuration utilisé dans le procédé selon l'invention sera généralement un réacteur en lit fixe, la taille des grains de catalyseur étant de l'ordre de quelques millimètres, et préférentiellement comprise entre 1 et 4 mm.

[0020] Le catalyseur utilisé dans le procédé comprend au moins un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIb, déposés sur un support poreux, l'élément du groupe VIII étant de préférence du fer, du cobalt ou du nickel, de préférence du cobalt et l'élément du groupe VIb étant de préférence du molybdène ou du tungstène, de préférence du molybdène.

[0021] Le catalyseur d'hydrodésulfuration est constitué d'un support poreux de surface spécifique inférieure à 200 m²/gramme.

[0022] Le procédé selon l'invention peut dans certains cas faire appel à un réacteur de finition situé en aval du réacteur d'hydrodésulfuration, le dit réacteur de finition utilisant soit un catalyseur monométallique, soit un catalyseur bimétallique du même type que celui utilisé dans le réacteur d'hydrodésulfuration.

[0023] Dans le cas où le procédé comporte un réacteur de finition, il est particulièrement avantageux d'effectuer le recyclage d'une partie au moins de l'essence désulfurée en un point situé entre le réacteur d'hydrodésulfuration et le réacteur de finition.

[0024] Il est également particulièrement avantageux d'effectuer le recyclage d'une partie au moins de l'essence désulfurée entre deux lits catalytiques du réacteur d'hydrodésulfuration (ou d'un des réacteurs d'hydrodésulfuration lorsqu'ils sont plusieurs à fonctionner en série ou en parallèle).

Description détaillée de l'invention :

[0025] L'invention concerne un procédé de désulfuration d'essences contenant moins de 0,1% poids de soufre sous la forme de tout type de composés soufrés (1000 ppm poids), de préférence moins de 950 ppm poids de soufre, de manière plus préférée moins de 900 ppm de soufre et de manière très préférée moins de 850 ppm de soufre, et comprenant tout type de composés chimique et notamment des oléfines. Le présent procédé trouve particulièrement son application dans la transformation des essences de conversion, et en particulier les essences en provenance du craquage catalytique, du craquage catalytique en lit fluide (FCC), d'un procédé de cokéfaction, d'un procédé de visco-réduction, ou d'un procédé de pyrolyse.

[0026] Le procédé selon l'invention permet de produire une essence à très faible teneur en soufre et à indice d'octane amélioré. La teneur en soufre de l'essence obtenue au moyen du procédé selon l'invention est ainsi généralement inférieure à 30 ppm poids, de préférence inférieure à 28 ppm poids, et de manière très préférée inférieure à 25 ppm poids. La teneur en mercaptans de ladite essence est de préférence inférieure à 25 ppm poids, de manière plus préférée inférieure ou égale à 22 ppm poids et de manière très préférée inférieure ou égale à 20 ppm poids.

[0027] Le procédé selon l'invention comprend au moins une étape d'hydrodésulfuration de l'essence à traiter suivie éventuellement d'une étape de finition de l'hydrodésulfuration.

[0028] L'hydrodésulfuration est mise en oeuvre dans au moins un réacteur à lit fixe pouvant comprendre plusieurs lits catalytiques séparés par une zone d'injection d'un fluide froid appelée zone de refroidissement, permettant de contrôler l'élévation de température le long du réacteur.

[0029] L'étape de finition est également mise en oeuvre dans au moins un réacteur à lit fixe pouvant comprendre plusieurs lits catalytiques.

[0030] Le recyclage de l'essence désulfurée pourra être réalisé, à l'entrée du réacteur d'hydrodésulfuration, ou entre

deux lits consécutifs de catalyseur au niveau de la zone de refroidissement, ou bien encore entre le réacteur d'hydrodésulfuration et le réacteur de finition.

[0031] Quelque soit le ou les points de recyclage choisis, le débit total d'essence recyclée correspond à un débit compris entre 0,1 et 3 fois le débit d'essence à désulfurer, de préférence compris entre 0,2 et 2 fois le débit d'essence à désulfurer, et de façon très préférée compris entre 0,2 et 1 fois le débit d'essence à désulfurer.

[0032] L'essence recyclée est caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur en soufre inférieure à la teneur en soufre de l'essence à désulfurer, et de préférence, une teneur en soufre au moins deux fois plus faible que la teneur en soufre de l'essence à désulfurer.

[0033] Les conditions opératoires du réacteur d'hydrodésulfuration sont celles utilisées typiquement pour désulfurer sélectivement les essences oléfiniques. On opérera, par exemple, à une température comprise entre 220°C et 350°C, sous une pression générale comprise entre 0,1 et 5 MPa, de préférence entre 1 MPa et 3 MPa.

[0034] La vitesse spatiale sera généralement comprise entre environ 0,1 h⁻¹ et 20 h⁻¹ (exprimée en volume d'essence liquide à désulfurer par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, et de manière très préférée entre 0,5 h⁻¹ et 8 h⁻¹.

[0035] Le rapport du débit d'hydrogène sur le débit d'essence à désulfurer sera généralement compris entre 50 litres/litre et 800 litres/litre, et de préférence entre 100 litres/litre et 400 litres/litre.

[0036] Le réacteur d'hydrodésulfuration contient au moins un lit de catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant au moins un élément du groupe VIII, et un élément du groupe VIb, déposés sur un support poreux.

[0037] L'élément du groupe VIII est de préférence le fer, le cobalt ou le nickel.

[0038] L'élément du groupe VIb est de préférence le molybdène ou le tungstène.

[0039] La teneur en élément du groupe VIII exprimée en oxyde est généralement comprise entre 0,5 % poids et 15 % poids, et de préférence entre 0,7 % poids et 10 % poids.

[0040] La teneur en métal du groupe VIb est généralement comprise entre 1,5 % poids et 60 % poids, et de préférence entre 2 % poids et 50 % poids.

[0041] Le support poreux du catalyseur d'hydrodésulfuration est choisi dans le groupe constitué par la silice, l'alumine, le carbure de silicium ou un mélange quelconque des dits éléments du groupe.

[0042] Pour minimiser l'hydrogénation des oléfines, il est avantageux d'utiliser un support à base d'alumine dont la surface spécifique est inférieure à 200 m²/g, de préférence inférieure à 150 m²/g, et de façon très préférée inférieure à 100 m²/g.

[0043] La porosité du catalyseur d'hydrodésulfuration est telle que le diamètre moyen de pores est généralement supérieur à 20 nm, et de préférence compris entre 20 et 100 nm (1 nm = 1 nanomètre = 10⁻⁹ mètre).

[0044] La densité surfacique du métal du groupe VIb est de préférence comprise entre 2.10⁻⁴ et 40.10⁻⁴ gramme d'oxyde dudit métal par m² de support, de préférence entre 4.10⁻⁴ et 16.10⁻⁴ gramme/m² de support.

[0045] Les éléments du groupe VIb et VIII étant actifs en hydrodésulfuration sous leur forme sulfurée, le catalyseur subit généralement une étape de sulfuration avant sa mise au contact de la charge à traiter.

[0046] Généralement, cette sulfuration est obtenue par un traitement thermique du solide durant lequel celui-ci est mis en contact avec un composé soufré décomposable et générateur de sulfure d'hydrogène. Le catalyseur peut également être directement mis en contact avec un flux gazeux comprenant du sulfure d'hydrogène.

[0047] Cette étape de sulfuration peut être effectuée ex situ ou in situ, c'est à dire à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur d'hydrodésulfuration.

[0048] De manière optionnelle, avant mise au contact de la charge, le catalyseur sulfuré pourra également être soumis à une étape de dépôt de carbone de façon à déposer une certaine teneur de carbone, de préférence inférieure ou égale à 2,8 % en poids.

[0049] Cette étape de dépôt de carbone vise à améliorer la sélectivité du catalyseur en réduisant préférentiellement l'activité hydrogénante du catalyseur.

[0050] De manière préférée, la teneur en carbone déposé est comprise entre 0,5% et 2,6 % poids. Cette étape de dépôt de carbone peut être effectuée avant, après, ou durant l'étape de sulfuration du catalyseur.

[0051] Le procédé peut faire appel à une étape de finition de l'hydrodésulfuration utilisant un catalyseur comprenant au moins un élément choisi parmi les éléments du groupe VIII, déposé sur un support poreux tel que par exemple de l'alumine ou de la silice.

[0052] La teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1% et 60 % poids, et de préférence entre 2% et 20% poids. Le dit élément du groupe VIII est introduit sous forme d'oxyde métallique, puis il est sulfuré avant son utilisation.

[0053] Cette étape de finition est principalement mise en oeuvre pour décomposer les composés soufrés saturés tels que les mercaptans ou sulfures contenus dans l'effluent de l'hydrodésulfuration.

[0054] Lorsqu'elle est présente, cette étape de finition est réalisée à une température supérieure à l'étape d'hydrodésulfuration.

[0055] Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, l'étape de finition sera réalisée sur un catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant au moins un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIb, déposés sur un

support poreux.

[0056] L'élément du groupe VIII est de préférence le fer, le cobalt ou le nickel.

[0057] L'élément du groupe VIb est de préférence le molybdène ou le tungstène.

5 **[0058]** La teneur en élément du groupe VIII exprimée en oxyde est comprise entre 0,5 % poids et 10 % poids et de préférence entre 0,7 % poids et 5 % poids.

[0059] La teneur en métal du groupe VIb est comprise entre 1,5 % poids et 50% poids, et de préférence entre 2% poids et 20 % poids.

[0060] Le support poreux est choisi dans le groupe constitué par la silice, l'alumine, le carbure de silicium ou un mélange quelconque des dits éléments constitutifs.

10 **[0061]** Pour minimiser l'hydrogénation des oléfines, il est avantageux d'utiliser un support à base d'alumine dont la surface spécifique est inférieure à 200 m²/g, de préférence inférieure à 150 m²/g, et de façon très préférée inférieure à 100 m²/g.

[0062] La porosité du catalyseur utilisé dans l'étape de finition est telle que le diamètre moyen de pores est supérieur à 20 nm, et de préférence compris entre 20nm et 100 nm.

15 **[0063]** La densité surfacique du métal du groupe VIb est de préférence comprise entre 2.10⁻⁴ et 40.10⁻⁴ gramme d'oxyde dudit métal par m² de support, de préférence entre 4.10⁻⁴ et 16.10⁻⁴ g/m².

[0064] Le catalyseur de l'étape de finition est caractérisé par une activité catalytique généralement comprise entre 1% et 90%, préférentiellement comprise entre 1% et 70%, et de manière très préférée comprise entre 1% et 50% de l'activité catalytique du catalyseur principal de l'hydrodésulfuration.

20 **[0065]** La description suivante du procédé sera mieux comprise à la lecture de la figure 1 jointe qui n'est nullement limitative des différentes configurations que peut prendre le procédé selon l'invention.

[0066] La figure 1 montre un réacteur d'hydrodésulfuration divisé en deux lits catalytiques, et un réacteur de finition divisé en deux lits catalytiques.

25 **[0067]** Plusieurs réacteurs d'hydrodésulfuration fonctionnant en parallèle ou en série, et plusieurs réacteurs de finition fonctionnant en parallèle ou en série sont parfaitement possibles et restent dans le cadre de l'invention.

[0068] De même, la division de chaque réacteur en plus de deux lits catalytiques reste parfaitement dans le cadre de l'invention. Le cadre en pointillé autour du réacteur de finition signifie que cette étape de finition est facultative.

30 **[0069]** L'essence à traiter est introduite par la ligne (1) puis mélangée à de l'hydrogène introduit par la ligne (2) et chauffée par un train d'échangeur et/ou un four (11). L'hydrogène de la ligne (2) est constitué d'un mélange de l'hydrogène recyclé par la ligne (10) et de l'hydrogène d'appoint introduit par la ligne (23).

[0070] Le mélange porté à la température et la pression nécessaires pour atteindre le taux de désulfuration désiré, se trouve généralement en phase vapeur dans la ligne (3).

[0071] Il est envoyé dans un réacteur (12) contenant au moins un lit de catalyseur d'hydrodésulfuration mis en oeuvre en lit fixe.

35 **[0072]** L'effluent du réacteur (12) contient les hydrocarbures et les composés soufrés qui n'ont pas réagi, les paraffines issues de l'hydrogénation des oléfines, l'H₂S issu de la décomposition des composés soufrés, et des mercaptans de recombinaison issus des réactions d'addition de l'H₂S sur les oléfines.

[0073] L'effluent du réacteur (12) est envoyé par la ligne (4) dans un train d'échange (13) afin de condenser la fraction hydrocarbonée (la partie de la figure 1 dans le rectangle en trait discontinu est alors absente du schéma de procédé selon cette variante).

40 **[0074]** Le mélange d'hydrocarbures liquides et d'hydrogène est alors séparé dans un ballon séparateur (14) qui permet de récupérer en fond une fraction liquide par la ligne (6) constituée majoritairement de l'essence désulfurée, et en tête, une fraction gazeuse par la ligne (5) constituée majoritairement d'hydrogène et d'H₂S.

[0075] L'effluent gazeux est dirigé par la ligne (5) vers une section de lavage (15) afin de séparer l'H₂S de l'hydrogène.

45 **[0076]** L'effluent liquide amené par la ligne (6) est détendu et injecté dans une colonne de stripage (17) qui permet d'extraire en tête, par la ligne (9), l'H₂S résiduel dissous dans les hydrocarbures.

[0077] L'essence désulfurée est récupérée en fond de colonne de stripage par la ligne (7). Une fraction de cette essence désulfurée est prélevée par la ligne (8) et mélangée à la charge introduite par la ligne (1).

50 **[0078]** Selon un autre mode de réalisation du procédé, l'hydrodésulfuration réalisée dans le réacteur (12) est suivie d'une étape de finition de l'hydrodésulfuration réalisée dans le réacteur de finition (19). Dans ce cas, le mélange réactionnel récupéré à la ligne (4) peut être réchauffé par un train d'échange ou un four (18) puis envoyé dans le réacteur de finition (19) (mise en oeuvre de la partie de la figure 1 située dans le rectangle en trait discontinu).

[0079] Le recyclage d'une fraction de l'essence désulfurée peut être réalisé soit par la ligne (1), à l'entrée du réacteur d'hydrodésulfuration, soit par la ligne (20) entre deux lits de catalyseur du réacteur d'hydrodésulfuration (12), soit par la ligne (22) entre deux lits de catalyseur du réacteur de finition (19), soit par la ligne (21) entre le réacteur d'hydrodésulfuration (12) et le réacteur de finition (19).

55 **[0080]** Une combinaison de l'ensemble de ces recyclages est également possible et reste parfaitement dans le cadre de l'invention. On entend par combinaison de recyclages le fait qu'une partie de l'essence désulfurée peut être recyclée

EP 1 746 144 A1

en chacun des différents points de recyclage précédemment énumérés. Dans ce cas la répartition du débit de recyclage entre les différents points de recyclage peut être absolument quelconque.

Exemple 1 (selon l'art antérieur)

[0081] Un réacteur d'hydrodésulfuration fonctionnant en continu est chargé de 100 ml (ml est l'abréviation de millilitre) de catalyseur HR806 commercialisé par la société Axens. Ce catalyseur à base d'oxydes de cobalt et de molybdène est sulfuré par un mélange d'H₂ et de DMDS dans des conditions classiques de sulfuration, afin de transformer au moins 80% des oxydes métalliques de molybdène et de cobalt en sulfures.

[0082] Les caractéristiques de l'essence A issue d'une unité de craquage catalytique sont rassemblées dans le tableau 1. **Tableau 1**

Analyse essence A	
Soufre, ppm	924 ppm poids
Indice de brome, mg/100ml	50
Point initial distillation simulée	54°C
Point final distillation simulée	210°C

[0083] Cette essence est traitée sur le catalyseur HR806 dans les conditions suivantes :

Température = 285 °C
Pression = 2,5 MPa
Débit de charge = 400 ml/h
Débit d'hydrogène = 144 l/h

[0084] A la sortie du réacteur d'hydrodésulfuration, le mélange réactionnel est refroidi et l'essence est séparée de l'hydrogène dans un séparateur gaz/liquide.

[0085] L'essence récupérée est strippée par un débit d'azote afin d'éliminer l'H₂S résiduel puis analysée.

[0086] L'essence produite contient 32 ppm de soufre, dont 22 ppm sous forme de mercaptans, et un indice de brome de 30 mg/100ml.

Exemple 2 (selon l'invention).

[0087] Un essai est conduit sur l'essence A dans des conditions similaires à l'exemple 1. Une fraction de la recette liquide issue du stripper est renvoyée vers le pot de charge à l'aide d'une pompe. Le taux de recycle est calculé comme étant le débit de recycle divisé par le débit de charge fraîche.

[0088] Les conditions de l'essai sont les suivantes :

Pression = 2,5 MPa
Débit de charge à désulfurer = 400 ml/h
Débit d'hydrogène = 144 l/h

[0089] La température est ajustée par incréments de 1°C afin d'obtenir environ 30 ppm de soufre dans la recette.

[0090] Le débit de recycle est ajusté afin d'obtenir des taux de recycle dans une plage de 0,2 à 3. Pour chaque taux de recycle, un échantillon d'essence désulfurée est récupéré et analysé. Le tableau 2 présente les analyses réalisées sur les différents échantillons.

Taux de recycle	0,2	0,5	1	2	3
débit total l/h	0,48	0,6	0,8	1,2	1,6
Température, °C	285	285	286	289	291

Analyse de la recette

[0091]

5

S, ppm	29	29	30	29	30
RSH, ppm	20	19,9	17	13	10
IBr mg/100 ml	30,5	31,4	31,9	31,3	30,7

10

[0092] L'opération du réacteur avec recyclage d'une fraction de la recette permet, pour une même teneur en soufre dans la recette, de produire une essence présentant une teneur en mercaptans diminuée et une teneur en oléfines plus élevée.

15

[0093] Lorsque le taux de recyclage augmente, la teneur en mercaptans de l'effluent diminue, et la teneur en oléfines de l'effluent mesuré par l'indice de brome (IBr) reste stationnaire, ce qui préserve la valeur de l'indice d'octane.

Revendications

20

1. Procédé d'hydrodésulfuration d'une essence contenant moins de 0,1% poids de soufre, issue d'une unité de craquage catalytique ou d'autres unités de conversion, ledit procédé comprenant au moins un réacteur d'hydrodésulfuration utilisant un catalyseur bimétallique travaillant à une VVH comprise entre 0,1 h⁻¹ et 20 h⁻¹, une température comprise entre 220°C et 350°C, et une pression comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, et comprenant le recyclage d'une fraction de l'essence désulfurée à l'entrée du réacteur d'hydrodésulfuration avec un taux de recyclage compris entre 0,1 et 3 fois le débit d'essence à désulfurer.

25

30

2. Procédé d'hydrodésulfuration selon la revendications 1 dans lequel le réacteur d'hydrodésulfuration fonctionne à une VVH comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, et préférentiellement comprise entre 2 h⁻¹ et 8 h⁻¹, et à une pression comprise entre 1 MPa et 3 MPa avec un rapport volumique hydrogène /charge compris entre 50 litres/litre et 800 litres/litre, et préférentiellement compris entre 100 litres/litre et 400 litres/litre.

35

3. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le catalyseur utilisé comprend au moins un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIb, déposés sur un support poreux, l'élément du groupe VIII étant de préférence du fer, du cobalt ou du nickel, et l'élément du groupe VIb étant de préférence du molybdène ou du tungstène.

40

4. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la teneur en élément du groupe VIII exprimée en oxyde est comprise entre 0,5 % poids et 15 % poids, et de préférence entre 0,7 % poids et 10 % poids, et la teneur en métal du groupe VIb est comprise entre 1,5 % poids et 60 % poids, et de préférence comprise entre 2% poids et 50 % poids.

45

5. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend un support poreux de surface spécifique inférieure à 200 m²/gramme, préférentiellement inférieure à 150 m²/g, et de manière encore préférée inférieure à 100 m²/gramme.

50

6. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le catalyseur a subi, avant sa mise en contact avec la charge, une étape de dépôt de carbone, de façon que le dit dépôt de carbone représente une teneur inférieure ou égale à 2,8 % poids du dit catalyseur et préférentiellement comprise entre 0,5% et 2,6% poids.

55

7. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le réacteur d'hydrodésulfuration est suivi d'un réacteur de finition utilisant un catalyseur bimétallique du même type que celui utilisé dans le réacteur d'hydrodésulfuration.

8. Procédé d'hydrodésulfuration d'une selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le catalyseur utilisé dans le réacteur de finition a une teneur en élément du groupe VIII, exprimée en oxydes, comprise entre 0,5% et 10 % poids, et de préférence comprise entre 0,7% et 5% poids, et a une teneur en élément du groupe VIb comprise entre 1,5% et 50 % poids, et de préférence comprise entre 2% et 20 % poids.

EP 1 746 144 A1

9. Procédé d'hydrodésulfuration d'une selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur utilisé dans le réacteur de finition a une activité catalytique comprise entre 1 % et 70 %, et préférentiellement comprise entre 1 % et 50 % de l'activité catalytique du catalyseur utilisé dans le réacteur d'hydrodésulfuration.

5 10. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le catalyseur utilisé dans le réacteur de finition est un catalyseur monométallique contenant un élément du groupe VIII dont la teneur exprimée en oxydes est comprise entre 1% et 60 % poids, et de préférence comprise entre 2% et 20 % poids.

10 11. Procédé d'hydrodésulfuration d'une selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le recyclage d'une partie de l'essence désulfurée se fait en un point situé entre le réacteur d'hydrodésulfuration et le réacteur de finition.

15 12. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le recyclage d'une partie de l'essence désulfurée se fait entre deux lits catalytiques situés dans un même réacteur d'hydrodésulfuration.

20

25

30

35

40

45

50

55

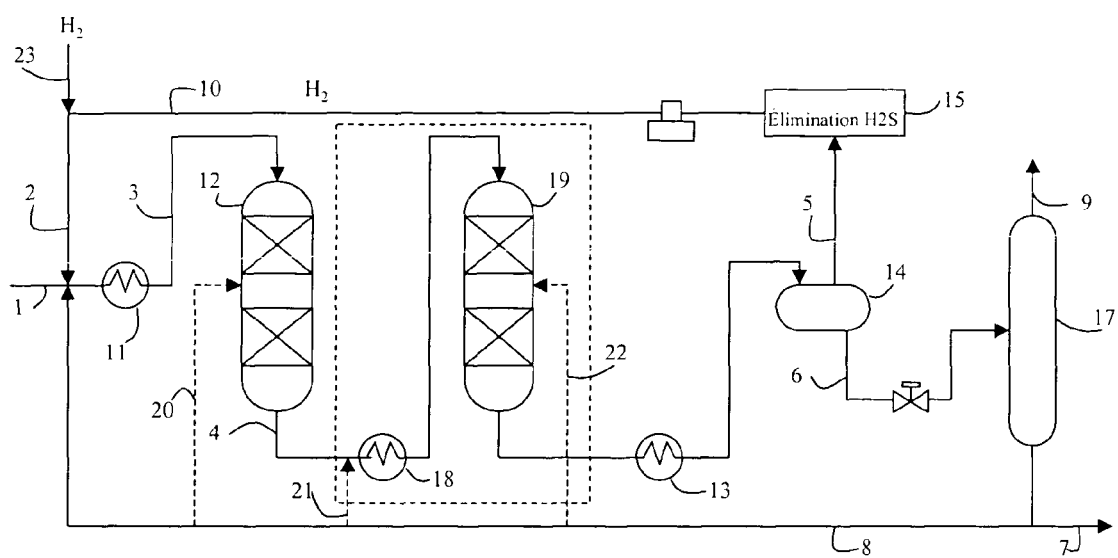


Figure 1



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	EP 1 369 466 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 décembre 2003 (2003-12-10) * alinéas [0022], [0023] *	1-12	INV. C10G65/02 C10G45/02
X	US 5 968 346 A (JUNG ET AL) 19 octobre 1999 (1999-10-19) * colonne 4, ligne 43 - ligne 45 * * colonne 5, ligne 23 - ligne 25 * * colonne 7, ligne 35 - ligne 40 * * colonne 9, ligne 37 - ligne 42 * * figure 1 *	1-12	
X	US 2004/226863 A1 (UZZIO DENIS ET AL) 18 novembre 2004 (2004-11-18) * exemple 3 *	1-12	
A	US 6 126 814 A (LAPINSKI ET AL) 3 octobre 2000 (2000-10-03) * le document en entier *	1-12	
			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 17 octobre 2006	Examineur Bernet, Olivier
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	

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

EP 06 29 1025

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.

17-10-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1369466	A	10-12-2003	CN 1470611 A	28-01-2004
			FR 2840315 A1	05-12-2003
			JP 2004010892 A	15-01-2004
			US 2004007503 A1	15-01-2004

US 5968346	A	19-10-1999	AT 317887 T	15-03-2006
			AU 755519 B2	12-12-2002
			AU 6026899 A	03-04-2000
			CA 2309972 A1	23-03-2000
			DE 69929906 T2	17-08-2006
			DK 1062301 T3	12-06-2006
			EP 1062301 A1	27-12-2000
			JP 2002524652 T	06-08-2002
			NO 20002514 A	12-07-2000
			WO 0015735 A1	23-03-2000

US 2004226863	A1	18-11-2004	EP 1447436 A1	18-08-2004
			FR 2850299 A1	30-07-2004
			JP 2004230383 A	19-08-2004

US 6126814	A	03-10-2000	US 6231753 B1	15-05-2001
			US 6409913 B1	25-06-2002
			US 6231754 B1	15-05-2001

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 6231754 B [0009]
- WO 0140409 A [0009]
- WO 0228988 A [0010]
- WO 0179391 A [0010]
- US 2431920 A [0014] [0015]