



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.06.2015 Bulletin 2015/26

(51) Int Cl.:
C10G 45/04 (2006.01) **C10G 45/08 (2006.01)**
C10G 65/04 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14306951.6**

(22) Date de dépôt: **04.12.2014**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME

(72) Inventeurs:
• **Gornay, Julien**
69520 GRIGNY (FR)
• **Leflaive, Philibert**
69780 MIONS (FR)
• **Touzalin, Olivier**
69004 LYON (FR)
• **Pucci, Annick**
78290 CROISSY SUR SEINE (FR)
• **Largeteau, Delphine**
HOUSTON, TX 77007 (US)

(30) Priorité: **18.12.2013 FR 1362892**

(71) Demandeur: **IFP Energies nouvelles**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(54) **Procédé d'hydrodesulfuration de coupes d'hydrocarbures**

(57) L'invention concerne un procédé de production concomitante d'au moins deux coupes d'hydrocarbures à basses teneurs en soufre à partir d'un mélange d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C et ayant une teneur en soufre total comprise entre 30 et 10000 ppm poids. Le procédé comprend les étapes suivantes:

- a) une première étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration;
- b) une séparation du sulfure d'hydrogène de l'effluent partiellement désulfuré issu de l'étape a);
- c) une seconde étape d'hydrodésulfuration du mélange

partiellement désulfuré issu de l'étape b) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration, la température de la seconde étape d'hydrodésulfuration étant supérieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration;

d) un fractionnement du mélange désulfuré issu de l'étape c) en au moins deux coupes d'hydrocarbures légère et lourde désulfurées, la coupe d'hydrocarbures légère ayant une température d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale et une température d'ébullition finale comprise entre 160°C et 220°C et dont la teneur en soufre total est inférieure à 50 ppm poids.

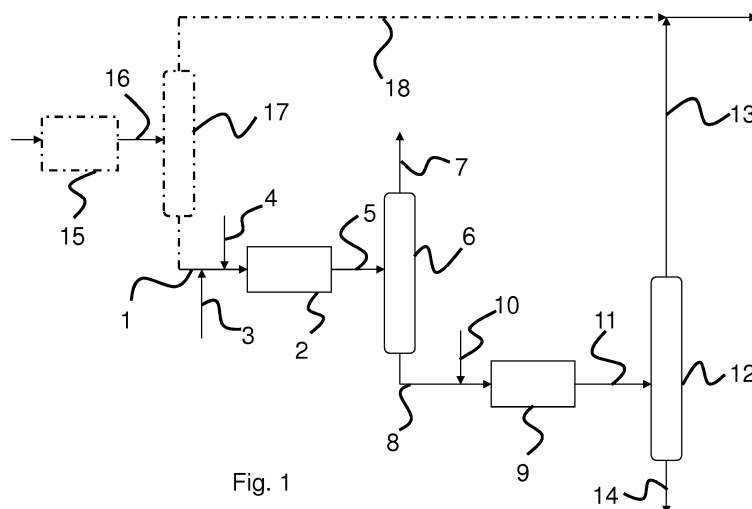


Fig. 1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de production concomitante d'au moins deux coupes d'hydrocarbures à basses teneurs en soufre. En particulier le procédé permet de désulfurer conjointement (en mélange) une coupe essence contenant des oléfines et une coupe plus lourde que la coupe essence de manière à produire par la suite une coupe essence désulfurée avec une perte d'indice d'octane limitée et une coupe lourde également désulfurée.

[0002] La présente invention est notamment intéressante pour produire au moins deux coupes désulfurées qui sont susceptibles d'être envoyées respectivement au pool essence et au pool diesel, kérosène et/ou fioul.

Etat de la technique

[0003] Le soufre dans les carburants est une impureté indésirable car il est converti en oxydes de soufre lorsque ces produits sont brûlés. Les oxydes de soufre sont des polluants atmosphériques indésirables qui peuvent en outre désactiver la plupart des catalyseurs qui ont été développés pour les pots catalytiques utilisés dans les voitures pour catalyser la conversion des gaz d'échappement nocifs. Par conséquent, il est souhaitable de réduire la teneur en soufre des produits qui entrent dans les compositions de la carburante essence et gazole à des niveaux les plus bas possibles.

[0004] L'essence de craquage catalytique est le produit essentiel du FCC (FCC "Fluid Catalytic Cracking" selon la terminologie anglo-saxonne) obtenu avec un rendement de l'ordre de 50% et représente environ 25 à 30% du pool essence des raffineries d'Europe Occidentale. La principale caractéristique négative de ces essences de FCC vis-à-vis des carburants commerciaux est leurs teneurs en soufre élevées et constituent ainsi le principal vecteur de la présence de soufre dans les carburants.

[0005] Pour répondre aux contraintes des spécifications en soufre, les hydrocarbures produits à partir de procédés de craquage catalytique sont classiquement traités par hydrotraitement. Le procédé d'hydrotraitement comprend la mise en contact de la charge d'hydrocarbures avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de manière à convertir le soufre contenu dans les impuretés en sulfure d'hydrogène, qui peut être ensuite séparé et converti en soufre élémentaire. Les procédés d'hydrotraitement peuvent entraîner une destruction partielle des oléfines de la charge en les convertissant en hydrocarbures saturés par hydrogénation. Cette destruction d'oléfines par hydrogénation n'est pas souhaitable dans le cas des essences de craquage car il en résulte une consommation coûteuse en hydrogène et une diminution significative de l'indice d'octane des essences hydrodésulfurées.

[0006] Les composés soufrés résiduels généralement présents dans l'essence désulfurée peuvent être séparés en deux familles distinctes : les composés soufrés non hydrodésulfurés présents dans la charge et les composés soufrés formés dans le réacteur d'hydrodésulfuration par des réactions secondaires dites de recombinaison. Parmi cette dernière famille de composés soufrés, les composés majoritaires sont les mercaptans issus de l'addition de l'H₂S formé dans le réacteur sur les mono-oléfines présentes dans la charge. La réduction de la teneur en mercaptans de recombinaison peut être réalisée par hydrodésulfuration catalytique mais au prix d'une saturation d'une partie importante des mono-oléfines, ce qui entraîne alors une forte diminution de l'indice d'octane de l'essence ainsi qu'une surconsommation d'hydrogène.

[0007] De nos jours, dans de nombreux pays et en particulier en Europe, le marché des carburants s'est essentiellement orienté vers celui du diesel et du kérosène, ce qui a pour effet que de nombreux raffineurs européens sont confrontés à des problèmes de surcapacité pour leurs unités dédiées à la production de coupes essence désulfurées et de sous capacité vis-à-vis des unités d'hydrodésulfuration qui traitent des coupes de distillats intermédiaires rentrant dans la composition du carburant diesel et/ou kérosène.

[0008] Il existe donc aujourd'hui un besoin pour des procédés qui permettent au raffineur de mieux répondre à la demande du marché en utilisant les surcapacités existantes au niveau des unités d'hydrodésulfuration des coupes essences.

[0009] On connaît dans l'état de la technique le document EP 902 078 qui divulgue un procédé de traitement du pétrole brut qui comprend les étapes suivantes:

- une étape de distillation atmosphérique du pétrole afin de séparer un distillat comprenant du gasoil et des fractions dont le point d'ébullition est inférieur à celui du gasoil;
- une première étape d'hydrodésulfuration du distillat;
- une seconde étape d'hydrodésulfuration du distillat partiellement désulfuré qui est réalisée à une température inférieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration; et
- une étape de séparation du distillat désulfuré en des fractions de gasoil, de kérosène, de naphta lourd et de naphta léger.

[0010] Le procédé du document EP 902 078 traite ainsi un distillat issu d'une étape de distillation atmosphérique. Ce type de distillat ne contient pratiquement pas de composés hydrocarbures oléfiniques contrairement à la charge traitée

dans la présente invention dont une des coupes qui la compose contient une teneur importante en oléfines, typiquement supérieure à 20% poids par rapport au poids total de ladite coupe. Les composés soufrés de recombinaison majoritaires rencontrés dans le procédé du document EP 902 078 ne sont donc pas des mercaptans issus de l'addition de l'H₂S formé dans le réacteur sur les mono-oléfines présentes dans la charge, mais probablement le résultat de l'addition de l'H₂S formé sur des oléfines issues de réactions de craquage induite par la température élevée nécessaire à la désulfuration très profonde de la charge. En effet, le naphta lourd issu de la distillation atmosphérique est généralement destiné à être converti dans une unité de reformage catalytique et doit par conséquent être désulfuré de manière poussée (la teneur en soufre total est typiquement inférieure à 1 ppm poids). Par contre la spécification en soufre admissible dans un pool essence est moins sévère (environ 10 ppm poids). L'homme du métier cherche donc dans le cas de l'hydrodésulfuration d'un distillat comprenant du gasoil et des fractions dont le point d'ébullition est inférieur à celui du gasoil issu d'une distillation atmosphérique, à maximiser la réaction d'hydrodésulfuration tout en évitant les réactions (notamment les réactions de craquage) susceptibles de former des oléfines.

[0011] La solution préconisée par le brevet EP 902 078 consiste à réaliser une hydrodésulfuration poussée à haute température dans un premier réacteur suivi d'une hydrodésulfuration plus douce dans un second réacteur qui permet d'éliminer les éventuels mercaptans de recombinaison et/ou les oléfines qui auraient été produits dans le premier réacteur. Cette manière d'opérer est inadaptée à une charge contenant une essence issue d'une unité de conversion à haute teneur en oléfines car elle risque de provoquer une hydrogénation importante desdites oléfines lors de la première étape induisant ainsi une perte d'indice d'octane non souhaitée.

[0012] Le document US 2013/0087484 décrit un procédé de production de p-xylène à partir d'un mélange de naphta et d'huile de coupe légère (LCO, "Light Cycle Oil" selon la terminologie anglo-saxonne) issus d'une unité de craquage catalytique. Le procédé comprend une étape d'hydrodésulfuration dudit mélange suivie d'un fractionnement de l'effluent désulfuré en trois coupes à savoir, une coupe légère C₂-C₄, une coupe naphta et une coupe lourde. La coupe naphta intermédiaire est traitée dans une unité de reformage catalytique pour produire des composés aromatiques et la coupe lourde est hydrocraquée pour donner un effluent riche en aromatiques qui est recyclé dans la colonne de fractionnement.

[0013] Le document FR 2837831 décrit un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence issue du craquage catalytique ou de la cokéfaction d'une charge lourde hydrocarbonée mettant en jeu :

- une première étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe essence;
- une étape de séparation de la majeure partie de l'H₂S de l'effluent issu de la première hydrodésulfuration;
- une seconde étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe essence débarrassée de l'H₂S.

[0014] Selon ce document, la seconde étape d'hydrodésulfuration est conduite à une température inférieure d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 20°C à celle de la première étape d'hydrodésulfuration.

[0015] L'art antérieur comprend également le document FR 2811328 qui enseigne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence qui peut être un mélange d'essences provenant de différents procédés de conversion tels que les procédés de vapocraquage, de cokéfaction ou de viscoréduction voire des essences directement issues de la distillation atmosphérique du pétrole.

[0016] Un but de l'invention est de proposer un procédé d'hydrodésulfuration qui puisse répondre aux problèmes de surcapacités des unités d'hydrodésulfuration des essences.

Résumé de l'invention

[0017] L'invention concerne donc un procédé de production concomitante d'au moins deux coupes d'hydrocarbures à basses teneurs en soufre à partir d'un mélange d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C et ayant une teneur en soufre total comprise entre 30 et 10000 ppm poids, ledit mélange d'hydrocarbures comprenant :

- au moins une première fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale du mélange et 160°C et dont la teneur en oléfines est comprise entre 20 et 80% poids de ladite première fraction et
- au moins une seconde fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 160°C et la température d'ébullition finale du mélange, ladite seconde fraction comprenant au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 220°C et la température d'ébullition finale du mélange,

[0018] le procédé comprenant les étapes suivantes:

- a) on traite dans un premier réacteur le mélange dans une première étape d'hydrodésulfuration en présence d'hy-

drogène et d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support, la première étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange d'hydrocarbures) compris entre 50 et 500 Nlitre/litre;

b) on sépare au moins une partie du sulfure d'hydrogène de l'effluent partiellement désulfuré issu de l'étape a);

c) on traite dans un second réacteur le mélange partiellement désulfuré issu de l'étape b) dans une seconde étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et un support, la seconde étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 205 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 3 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange) compris entre 50 et 500 Nlitre/litre, la température de la seconde étape d'hydrodésulfuration c) étant supérieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration a); et

d) on fractionne le mélange désulfuré issu de l'étape c) en au moins deux coupes d'hydrocarbures légère et lourde désulfurées, la coupe d'hydrocarbures légère ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 160°C et 220°C et dont la teneur en soufre total est inférieure à 50 ppm poids et la coupe d'hydrocarbures lourde ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 160°C et 220°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C.

[0019] Dans le contexte de l'invention, les températures d'ébullition peuvent fluctuer à plus ou moins 5°C par rapport aux valeurs mentionnées.

[0020] Les inventeurs ont observé de façon surprenante qu'il est possible d'hydrodésulfurer de manière conjointe un mélange contenant une coupe essence et une coupe de distillat chargée en soufre et à basse teneur en oléfines afin de produire une coupe essence à basse teneur en soufre, en particulier en mercaptans, sans perte significative de l'indice d'octane et une coupe de distillat appauvrie en soufre qui peut être ensuite valorisée au pool diesel et/ou kérosène ou comme combustible à usage maritime.

[0021] En particulier le traitement dans la première étape d'hydrodésulfuration du mélange d'hydrocarbures conduit de façon surprenante à limiter la formation de mercaptans de recombinaison, produits de réaction de l'addition de l'H₂S avec les oléfines, et à obtenir ainsi à l'issue du procédé une coupe essence ayant une teneur très faible en mercaptans. La seconde étape d'hydrodésulfuration est réalisée dans des conditions qui favorisent ensuite l'hydroconversion des composés soufrés plus réfractaires qui proviennent essentiellement de la coupe de distillat.

[0022] Le procédé selon l'invention répond bien au problème de surcapacités des unités d'hydrodésulfuration des essences dans la mesure où ces mêmes unités peuvent maintenant servir à désulfurer conjointement des coupes essences et des coupes de distillat moyen ou lourd qui sont des bases pour la formulation des carburants diesel et/ou kérosène ou utilisables comme combustibles à usage maritime à basse teneur en soufre.

Description détaillée de l'invention

[0023] L'invention concerne donc un procédé mettant en oeuvre au moins deux étapes d'hydrodésulfuration successives d'un mélange d'hydrocarbures comprenant une première et une seconde fractions d'hydrocarbures avec une étape intermédiaire d'élimination du sulfure d'hydrogène (H₂S) formé dans la première étape d'hydrodésulfuration et avec une température de réaction dans la seconde étape d'hydrodésulfuration qui est supérieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration.

[0024] Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur de l'étape a) est un catalyseur d'hydrodésulfuration qui comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.

[0025] De préférence le catalyseur de l'étape c) est également un catalyseur d'hydrodésulfuration qui comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.

[0026] De préférence la première fraction d'hydrocarbures contenant des oléfines est une coupe essence et de manière très préférée la coupe essence est issue d'une unité de craquage catalytique.

[0027] La seconde fraction d'hydrocarbures du mélange traité par le procédé selon l'invention est de préférence sélectionnée parmi une coupe d'huile légère issue d'une unité de craquage catalytique (LCO ou "Light Cycle Oil" selon la terminologie anglo-saxonne), une coupe gazole légère ou lourde par exemple issues de la distillation directe du pétrole, une coupe de distillat sous vide, une coupe de distillats issues d'une unité de craquage thermique tel que par exemple un viscoréducteur ("Visbreaking" selon la terminologie anglo-saxonne) ou d'une unité de cokéfaction par exemple retardée ("Delayed Coking" selon la terminologie anglo-saxonne).

[0028] De manière préférée, la charge du procédé selon l'invention est un mélange contenant une coupe essence de craquage catalytique et une coupe d'huile légère LCO. De manière avantageuse, ledit mélange est le produit d'une distillation d'un effluent issu d'une unité de craquage catalytique.

[0029] De manière préférée, seule la fraction légère du LCO, i.e. les composés ayant un point d'ébullition inférieur à 300°C, et de manière très préférée inférieur à 265°C est utilisé en mélange avec l'essence de craquage catalytique.

[0030] De préférence, la première fraction ou coupe d'hydrocarbures représente entre 30 et 70% poids du mélange.

[0031] Selon un mode de réalisation alternatif, la première fraction du mélange est une fraction lourde d'une essence de craquage catalytique et la seconde fraction est une coupe d'huile légère LCO. La fraction lourde de l'essence de craquage catalytique est obtenue par distillation d'une coupe essence de craquage catalytique en deux fractions, une fraction légère C5- comprenant les hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 5 atomes et une fraction lourde C6+ comprenant les hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 6.

[0032] Dans un mode de réalisation très préféré, avant l'étape de séparation de la coupe essence de craquage catalytique en deux fractions, on traite ladite coupe essence dans une étape d'hydrogénation sélective des dioléfinés.

[0033] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont apparaître à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et à laquelle est annexée :

- la figure 1 qui montre un schéma de principe du procédé selon l'invention.

[0034] En référence à la figure 1, la première coupe d'hydrocarbures traitée par le procédé selon l'invention est envoyée par la conduite 1 vers un premier réacteur d'hydrodésulfuration 2. Cette première coupe d'hydrocarbures est en outre combinée (mélangée) à une seconde coupe d'hydrocarbures apportée par la conduite 3. Le mélange, qui peut être considéré comme étant constitué de deux fractions, est ensuite traité dans le premier réacteur d'hydrodésulfuration 2.

[0035] La première coupe d'hydrocarbures, qui constitue tout ou partie de la première fraction du mélange est par exemple une coupe essence oléfinique issue d'une unité de craquage catalytique, de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction. De préférence, la coupe essence est une essence de craquage catalytique. Typiquement, la coupe essence a une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 130 et 200°C, de préférence comprise entre 150 et 170°C et de manière plus préférée comprise entre 155 et 165°C. Généralement la teneur en oléfines de la première coupe (ou première fraction composant le mélange) est comprise entre 20 et 80% poids de ladite coupe.

[0036] La seconde coupe d'hydrocarbures a une température d'ébullition initiale d'environ 160°C et la température d'ébullition finale comprise entre 260 et 340°C et comprend une fraction d'au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 220°C et sa température d'ébullition finale. Cette seconde coupe constitue ainsi tout ou partie de la seconde fraction du mélange.

Cette seconde coupe d'hydrocarbures correspond par exemple à une coupe de distillat, de préférence choisie parmi une coupe d'huile légère issue d'une unité de craquage catalytique (LCO ou "Light Cycle Oil" selon la terminologie anglo-saxonne), une coupe gazole légère ou lourde par exemple issues de la distillation directe du pétrole, une coupe de distillat sous vide, une coupe de distillats issues d'une unité de craquage thermique tel que par exemple un viscoréducteur ("Visbreaking" selon la terminologie anglo-saxonne) ou d'une unité de cokéfaction par exemple retardée ("Delayed Coking" selon la terminologie anglo-saxonne).

[0037] Cette seconde coupe présente une teneur en oléfines inférieure à celle de la première coupe et une teneur en soufre total supérieure à celle de la première coupe. De préférence la seconde coupe d'hydrocarbures est une huile légère issue d'une unité de craquage catalytique (LCO ou "Light Cycle Oil" selon la terminologie anglo-saxonne).

[0038] Ainsi le mélange d'hydrocarbures traité a une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C et une teneur en soufre total comprise entre 30 et 10000 ppm poids. Le mélange traité comprend :

- au moins une première fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale du mélange et 160°C et dont la teneur en oléfines est comprise entre 20 et 80% poids de ladite première fraction et
- au moins une seconde fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 160°C et la température d'ébullition finale du mélange.

[0039] Selon l'invention, ladite seconde fraction comprend au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 220°C et la température d'ébullition finale du mélange.

[0040] La première étape d'hydrodésulfuration permet de convertir une partie du soufre présent dans le mélange en sulfure d'hydrogène (H₂S). Elle consiste à faire passer le mélange d'hydrocarbures à traiter en présence d'hydrogène (apporté par la conduite 4), sur un catalyseur d'hydrodésulfuration, à une température comprise entre 200°C et 400°C, de préférence entre 250°C et 340°C et à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, de préférence entre 1,5 et 4 MPa. La vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 et 5 h⁻¹ et le rapport H₂/HC est compris entre 50 Nl/litre (l/l) et 500 Nl/litre, de préférence entre 100 Nl/litre et 450 Nl/litre, et de façon plus préférée entre 150 Nl/litre et 400 Nl/litre. Le rapport H₂/HC est le rapport entre le débit volumique

d'hydrogène sous 1 atmosphère et à 0°C et le débit volumique d'hydrocarbures.

[0041] L'effluent issu de cette étape d'hydrodésulfuration soutiré par la ligne 5 comprend le mélange d'hydrocarbures partiellement désulfuré, l'hydrogène résiduel et l'H₂S produit par décomposition des composés soufrés. Cette étape d'hydrodésulfuration est effectuée par exemple dans un réacteur en lit fixe ou en lit mobile.

[0042] Le catalyseur utilisé au cours de la première étape d'hydrodésulfuration du procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention comprend une phase métallique active déposée sur un support, ladite phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (groupes 8, 9 et 10 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments (groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996). De manière préférée, la phase active dudit catalyseur comprend en outre du phosphore. Le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration peut également en outre contenir un ou plusieurs composés organiques.

[0043] De manière générale, la teneur en métal(ux) du groupe VIB dans ledit catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est comprise entre 4 et 40% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, de manière préférée entre 8 et 35% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, de manière très préférée entre 10 et 30% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur. De préférence, le métal du groupe VIB est le molybdène ou le tungstène ou un mélange de ces deux éléments, et de manière plus préférée le métal du groupe VIB est constitué uniquement de molybdène ou de tungstène. Le métal du groupe VIB est de manière très préférée le molybdène.

[0044] De manière générale, la teneur en métal(ux) du groupe VIII dans ledit catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est comprise entre 1,5 et 9% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII, de manière préférée comprise entre 2 et 8% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur. De préférence, le métal du groupe VIII est un métal non noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments. De manière très préférée, ledit métal du groupe VIII est le cobalt ou le nickel ou un mélange de ces deux éléments, et de manière plus préférée le métal du groupe VIII est constitué uniquement de cobalt ou de nickel. Le métal du groupe VIII est de manière très préférée le cobalt.

[0045] Le rapport molaire métal(ux) du groupe VIII sur métal(ux) du groupe VIB dans le catalyseur sous forme oxyde est compris entre 0,1 et 0,8, très préférentiellement compris entre 0,2 et 0,6, et de manière encore plus préférée compris entre 0,3 et 0,5.

[0046] Lorsque le catalyseur contient du phosphore, la teneur en phosphore du catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est de préférence comprise entre 0,1 et 20% poids de P₂O₅, de manière plus préférée entre 0,2 et 15% poids de P₂O₅, de manière très préférée entre 0,3 et 10% poids de P₂O₅ par rapport au poids total du catalyseur.

[0047] Le rapport molaire phosphore sur métal(ux) du groupe VIB dans le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,1, de manière plus préférée compris entre 0,15 et 0,6, de manière encore plus préférée compris entre 0,15 et 0,5.

[0048] Le support du catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration sur lequel est déposée la phase active est avantageusement formé d'au moins un solide poreux sous forme oxyde choisi dans le groupe constitué par les alumines, les silices, les silices-alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisé(s) seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice-alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par les silices, les alumines de transition et les silices-alumine. De manière plus préférée, ledit support est constitué uniquement d'une alumine de transition ou d'un mélange d'alumines de transition. La surface spécifique du catalyseur est généralement comprise entre 100 et 400 m²/g, de préférence entre 150 et 300 m²/g. Le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, ledit support se présente sous forme de billes ou d'extrudés.

[0049] Le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. La sulfuration consiste à passer une charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré. L'étape de sulfuration peut être réalisée in situ, c'est-à-dire au sein du procédé selon l'invention, ou ex situ, c'est à dire dans une unité dédiée aux sulfurations de catalyseurs.

[0050] Selon l'invention, le procédé comprend une étape où l'H₂S est au moins en partie éliminé de l'effluent obtenu à l'issue de la première étape d'hydrodésulfuration. Cette étape peut être réalisée au moyen de toutes techniques connues de l'homme du métier. Elle peut être réalisée directement dans les conditions dans lesquelles se trouve l'effluent à l'issue de cette étape ou après que les conditions aient été changées afin de faciliter l'élimination d'au moins une partie de l'H₂S. Comme technique envisageable, on peut par exemple citer une séparation gaz/liquide (où le gaz se concentre en H₂S et le liquide est appauvri en H₂S), une étape de stripage l'effluent, une étape de lavage aux amines, une captation de l'H₂S par une masse absorbante opérant sur l'effluent gazeux ou liquide, une séparation de l'H₂S de l'effluent gazeux ou liquide par une membrane. Une combinaison de une ou plusieurs des possibilités présentées précédemment est

aussi possible, comme par exemple une séparation gaz/liquide à la suite de laquelle l'effluent liquide est envoyé dans une colonne de stripage tandis que l'effluent gazeux est envoyé dans une étape de lavage aux amines.

[0051] En référence à la figure 1, l'effluent issu du réacteur de la première étape d'hydrodésulfuration est envoyé via la conduite 5 dans une colonne de stripage 6 qui permet de séparer en tête de la colonne un flux gazeux 7 contenant de l'hydrogène et de l'H₂S et en fond un effluent contenant un mélange d'hydrocarbures 8 partiellement désulfuré et débarrassé de l'H₂S.

[0052] De manière surprenante, les inventeurs ont trouvé que la présence d'une coupe de distillat en mélange avec une coupe essence a un effet positif sur la réduction de la formation de mercaptans de recombinaison dans l'effluent partiellement désulfuré.

[0053] Généralement, à l'issue de l'étape de séparation de l'H₂S, on obtient un mélange d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre totale comprise entre 100 et 1000 ppm poids, de préférence comprise entre 200 et 500 ppm poids.

[0054] En référence à la figure 1, l'effluent comprenant le mélange d'hydrocarbures partiellement désulfuré est traité dans une étape supplémentaire d'hydrodésulfuration (HDS) visant à améliorer le taux de désulfuration final. Cette seconde étape a pour but de transformer les composés soufré réfractaires présents dans le mélange et qui sont essentiellement apportés par la seconde coupe mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention. A cette fin, l'effluent est envoyé par la ligne 8 dans un réacteur d'hydrodésulfuration 9 et est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène apporté par la ligne 10.

[0055] Les conditions opératoires pour la seconde étape d'hydrodésulfuration sont les suivantes:

- une température comprise entre 205°C et 500°C, de préférence entre 250°C et 320°C ;
- une pression comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence entre 1,5 et 2,5 MPa
- une vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 et 5 h⁻¹,
- un rapport H₂/HC est compris entre 50 Nl/litre (l/l) et 500 Nl/litre, de préférence entre 100 Nl/litre et 450 Nl/litre, et de façon plus préférée entre 150 Nl/litre et 400 Nl/litre. Le rapport H₂/HC est le rapport entre le débit d'hydrogène sous 1 atmosphère et à 0°C et le débit d'hydrocarbures.

[0056] Selon l'invention, la température de la seconde étape d'HDS est supérieure à celle de la première étape d'HDS, de préférence supérieure d'au moins 5°C et de manière encore plus préférée d'au moins 10°C. De façon avantageuse, la seconde étape d'hydrodésulfuration met en oeuvre un catalyseur ayant une sélectivité en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation des oléfines supérieure au catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration.

[0057] Le catalyseur adapté pour cette seconde étape d'hydrodésulfuration comprend au moins un métal du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et au moins un métal du groupe VIB (groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) sur un support approprié.

[0058] La teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est généralement comprise entre 0,5 et 15 % poids, préférentiellement entre 1 et 10% poids par rapport au poids total de catalyseur.

[0059] La teneur en métal du groupe VIB est généralement comprise entre 1,5 et 60% poids, préférentiellement entre 3 et 50% poids par rapport au poids total de catalyseur.

[0060] Le métal du groupe VIII est de préférence le cobalt et le métal du groupe VIB est généralement le molybdène ou le tungstène.

[0061] De manière préférée, le catalyseur de la seconde étape d'hydrodésulfuration comprend en outre du phosphore. La teneur en phosphore dudit catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 20% poids de P₂O₅, de manière plus préférée entre 0,2 et 15% poids de P₂O₅, de manière très préférée entre 0,3 et 10% poids de P₂O₅ par rapport au poids total du catalyseur.

[0062] De manière préférée, le catalyseur comprend en outre un ou plusieurs composés organiques.

[0063] Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux, tel que par exemple une alumine, une silice-alumine ou d'autres solides poreux, tels que par exemple de la magnésie, de la silice ou de l'oxyde de titane, seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine.

[0064] Pour minimiser l'hydrogénation des oléfines présentes dans l'essence lourde il est avantageux d'utiliser préférentiellement un catalyseur dans lequel la densité de molybdène, exprimée en % poids de MoO₃ par unité de surface de catalyseur, est supérieure à 0,07 et de préférence supérieure à 0,10. Le catalyseur selon l'invention présente, de préférence, une surface spécifique inférieure à 200 m²/g, de manière plus préférée inférieure à 180 m²/g, et de manière très préférée inférieure à 150 m²/g.

[0065] Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur sélectif de la seconde étape d'hydrodésulfuration comprend du cobalt, du molybdène et éventuellement du phosphore déposés sur un support alumine et ayant les teneurs suivantes:

- CoO comprise entre 1 et 6% poids par rapport au poids total de catalyseur;

- MoO₃ comprise entre 3 et 15% poids par rapport au poids total de catalyseur;
- P₂O₅ comprise entre 0 et 3 % poids par rapport au poids total de catalyseur;
- une surface spécifique de catalyseur inférieure à 150 m²/g, de préférence comprise entre 50 et 150 m²/g.

[0066] Le catalyseur de la seconde étape d'hydrodésulfuration est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. La sulfuration consiste à passer la charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré. L'étape de sulfuration peut être réalisée in situ, c'est-à-dire au sein du procédé selon l'invention, ou ex situ, c'est à dire dans une unité dédiée aux sulfurations de catalyseurs.

[0067] Après la seconde étape d'hydrodésulfuration, l'effluent désulfuré a une teneur en soufre total généralement inférieure à 50 ppm poids, de préférence inférieure à 30 ppm poids et présente une teneur en mercaptans généralement inférieure à 10 ppm poids.

[0068] Conformément à l'invention et comme représenté à la figure 1, l'effluent qui est soutiré du second réacteur d'hydrodésulfuration 9 est envoyé par la ligne 11 vers une unité de séparation 12. De manière préférée, avant d'être séparé, l'effluent du réacteur est d'abord envoyé vers un ballon de séparation gaz/liquide permettant de séparer un gaz riche en H₂S de l'effluent liquide. Cet effluent liquide est ensuite envoyé dans une colonne de stabilisation afin d'éliminer les dernières traces d'H₂S solubilisées et produire un produit de fond de colonne stabilisé, c'est-à-dire dont la pression de vapeur a été corrigée par élimination des composés hydrocarbures les plus légers. Les étapes de séparation gaz/liquide et de stabilisation sont des étapes classiques pour l'homme de l'art et ne sont pas représentées sur la figure 1.

[0069] L'étape de séparation ou de distillation consiste à séparer l'effluent stabilisé contenant le mélange d'hydrocarbures en au moins deux coupes d'hydrocarbures à savoir une coupe d'hydrocarbures légère et une coupe d'hydrocarbures lourde toutes deux désulfurées. De manière préférée, le point de coupe est généralement compris entre 160°C et 220°C, bornes incluses. En référence la figure 1, l'unité de séparation mise en oeuvre est une colonne de distillation configurée pour séparer en tête de la colonne une coupe légère désulfurée 13, équivalente à une coupe essence et en fond une coupe lourde désulfurée 14 équivalente à une coupe de distillat. La coupe essence est envoyée au pool essence et la coupe de distillat désulfurée est envoyée au pool diesel, kérosène ou fioul.

[0070] De préférence, la teneur en soufre dans la coupe légère (ou coupe essence) désulfurée est inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée, inférieure à 30 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 10 ppm poids. De préférence, la teneur en soufre dans la coupe lourde (ou coupe de distillat) désulfurée est inférieure à 50 ppm poids, éventuellement inférieure à 30 ppm poids voire inférieure à 10 ppm poids.

[0071] Il est également possible de réaliser la stabilisation et la distillation de manière concomitante dans une colonne à soutirage latéral et reflux externe total. La coupe de distillat est récupérée en fond, la coupe essence est soutirée latéralement plusieurs plateaux en dessous du plateau de tête tandis que les composés les plus légers sont éliminés en tête de colonne dans l'effluent gazeux.

[0072] De manière alternative, l'effluent issu de la colonne de stabilisation contenant le mélange d'hydrocarbures désulfuré est séparé en trois coupes. Dans ce cas, les deux points de coupe seront généralement à environ 160°C et à environ 220°C. Les trois coupes d'hydrocarbures présentent une teneur en soufre total inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée, inférieure à 30 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 10 ppm poids.

[0073] De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé que la mise en oeuvre de deux étapes successivement d'hydrodésulfuration avec une étape intermédiaire d'élimination de l'H₂S sur un mélange d'une coupe essence et de distillat moyen ou lourds permet in fine de fournir une essence désulfurée avec une basse teneur en mercaptans et sans perte notable de l'indice d'octane et cela sans requérir à des conditions d'hydrodésulfuration particulièrement sévères qui s'accompagnent généralement d'une hydrogénation non négligeable des composés hydrocarbures mono-oléfiniques. En effet il est connu que la perte d'octane liée à l'hydrogénation des mono-oléfiniques lors des étapes d'hydrodésulfuration est d'autant plus grande que la teneur en soufre visée est basse, c'est à dire que lorsque l'on cherche à éliminer en profondeur les composés soufrés présents dans la charge.

[0074] Selon un mode de réalisation alternatif du procédé selon l'invention également représenté à la figure 1, une première coupe d'hydrocarbures du type essence est envoyée dans un réacteur de prétraitement 15 avant d'être mélangée avec une seconde coupe d'hydrocarbures. Comme indiqué plus haut, la charge d'hydrocarbures est de préférence une coupe essence de craquage catalytique qui contient généralement des dioléfiniques à une teneur comprise entre 0,1 et 3% poids). Le prétraitement consiste en une étape d'hydrogénation sélective des dioléfiniques en mono-oléfiniques correspondantes, qui est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur et d'hydrogène. Le catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfiniques adapté pour le prétraitement comprend au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII déposés sur un support poreux décrits dans les demande de brevet FR 2 988 732 et EP 2 161 076 de la demanderesse. La réaction catalytique d'hydrogénation sélective est généralement conduite en présence d'hydrogène,

à une température comprise entre 80°C et 220°C, et de préférence entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 1 et 10 h⁻¹, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (l/l.h). La pression opératoire est comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa, de préférence comprise entre 1 et 4 MPa.

[0075] Généralement, l'essence produite contient moins de 0,5% poids de dioléfines, et de préférence moins de 0,25% poids de dioléfines.

[0076] De façon avantageuse et comme indiquée sur la figure 1, la première coupe d'hydrocarbures prétraitée est dirigée via la ligne 16 vers une colonne de séparation 17 (splitter selon la terminologie anglo-saxonne) qui est conçue pour fractionner ladite charge prétraitée respectivement en une fraction légère C5⁻ et une fraction lourde C6⁺. La fraction légère est avantageusement envoyée au pool essence par la ligne 18, alors que la fraction lourde C6⁺ rentrant dans la ligne 1 est hydrodésulfurée par le procédé décrit plus haut, c'est-à-dire en mélange avec une coupe de distillat moyen ou lourds à faible teneur en oléfines.

Exemples

Exemple 1 (comparatif)

[0077] Un catalyseur α d'hydrodésulfuration est obtenu par imprégnation « sans excès de solution » d'une alumine de transition se présentant sous forme de billes de surface spécifique de 130 m²/g et de volume poreux 0,9 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du cobalt sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500°C. La teneur en cobalt et en molybdène du catalyseur α est de 3% poids de CoO et 10% poids de MoO₃.

[0078] 50 ml du catalyseur α sont placés dans un réacteur d'hydrodésulfuration tubulaire à lit fixe. Le catalyseur est tout d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% poids de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane.

[0079] La charge traitée C est une essence de craquage catalytique dont le point initial d'ébullition est de 61 °C et le point final de 162°C. Sa teneur en soufre est de 765 ppm poids et son indice de brome (IBr) est de 75,9 g/100 g ce qui correspond approximativement à 42% poids d'oléfines.

[0080] Cette charge C est traitée avec le catalyseur α , sous une pression de 2 MPa, un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H₂/HC) de 300 NI/l et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent est refroidi et l'hydrogène riche en H₂S est séparé de l'essence liquide, et l'essence est soumise à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d'H₂S dissous dans l'essence désulfurée.

[0081] Le tableau 1 montre l'influence de la température mise en jeu sur les taux de désulfuration et l'indice RON des effluents désulfurés.

Tableau 1

Analyse de l'essence désulfurée	Température dans le réacteur d'hydrodésulfuration, 285 °C	Température dans le réacteur d'hydrodésulfuration, 295 °C
Mercaptans, ppm poids	16	7
Soufre total, ppm poids	25	12
Taux de désulfuration, %	96,7	98,4
Perte RON	6,9	8,4

[0082] On constate que lorsque la température mise en oeuvre augmente, le taux de désulfuration est amélioré mais au prix d'une augmentation du taux d'hydrogénation des oléfines.

Exemple 2 (comparatif)

[0083] 50 ml d'un catalyseur β d'hydrodésulfuration se présentant sous forme d'extrudés de surface spécifique de 180 m²/g dont la teneur (poids d'oxyde(s) par rapport au poids total du catalyseur) en cobalt, molybdène et phosphore sont respectivement de 4,4% poids de CoO et 21,3% poids de MoO₃ et 6,0% poids de P₂O₅ sont placés dans un réacteur d'hydrodésulfuration tubulaire à lit fixe. Le catalyseur est tout d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une

pression de 2 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% poids de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

[0084] La charge traitée D a un point initial d'ébullition de 160°C et un point final de 269°C. Sa teneur en soufre est de 5116 ppm poids et son indice de brome (IBr) est de 19.5 g/100 g ce qui correspond approximativement à 10% poids d'oléfines. La fraction de la charge D ayant un point d'ébullition compris entre 220°C et 269°C est de 26,3% poids.

[0085] La charge D est traitée avec le catalyseur β , à une température de 300°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 NI/I et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous avant d'être analysé. Le tableau 2 indique le taux de désulfuration et la teneur en soufre et en mercaptans de l'effluent désulfuré.

Tableau 2

Analyse	
Mercaptans, ppm poids	12
Soufre total, ppm poids	34
Taux de désulfuration, %	99,3

Exemple 3 (comparatif)

[0086] Une charge E testée dans l'exemple 3 est un mélange contenant 50% poids de la charge C et de 50% poids de la charge D. Le point initial d'ébullition du mélange est de 61 °C et le point final de 269°C. Sa teneur en soufre est de 2512 ppm poids et son indice de brome (IBr) est de 53,4 g/100 g ce qui correspond approximativement à 29,2 % poids d'oléfines.

[0087] Cette charge E est d'abord traitée sur le catalyseur α , à une température de 330°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 NI/I et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous.

[0088] L'effluent est ensuite séparé en deux coupes : une première coupe (coupe essence) avec un point final d'ébullition de 160°C et une seconde coupe avec un point initial de 160°C.

Tableau 3

Analyse	1 ^{ère} coupe 61°C-160°C	2 nd coupe 160°C-269°C
Mercaptans, ppm poids	6	8
Soufre total, ppm poids	6	49
Taux de désulfuration, %	99,2	99
Perte RON	9,8	Non applicable

Exemple 4 (selon l'invention)

[0089] La charge E utilisé dans l'exemple 3 est traitée dans une première étape d'hydrodésulfuration sur le catalyseur β , à une température de 260°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 NI/I et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent issu de la première étape d'hydrodésulfuration est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous. L'effluent strippé constitue la charge F traitée dans la seconde étape d'hydrodésulfuration.

[0090] La charge F est ensuite traitée dans une deuxième étape d'hydrodésulfuration sur le catalyseur α , à une température de 280°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 I/I et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent issu de la seconde étape d'hydrodésulfuration est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous.

[0091] L'effluent de la deuxième étape d'hydrodésulfuration est ensuite séparé en deux coupes : une première coupe (coupe essence) avec un point final d'ébullition de 160°C et une seconde coupe avec un point initial de 160°C.

Tableau 4

Références	1 ^{ère} coupe 61°C-160°C	2 nd coupe 160°C-269°C
Mercaptans, ppm poids	7	11
Soufre total, ppm poids	9	42
Taux de désulfuration, %	98,8	99,2
Perte RON	5,9	Non applicable

[0092] L'exemple 4 montre qu'il est possible, à partir d'un mélange d'hydrocarbures comprenant au moins une première coupe d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 61° et 160°C et dont la teneur en oléfines est de 42% poids et une seconde coupe d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 160° et 269°C dont la fraction ayant un point d'ébullition supérieur à 220°C est de 26,3%, d'obtenir deux coupes désulfurées dont la teneur en soufre sont respectivement inférieure à 10 ppm poids soufre pour la coupe désulfurée ayant une température d'ébullition comprise entre 61 °C et 160°C et inférieure à 50 ppm poids en soufre pour la coupe désulfurée ayant une température d'ébullition comprise entre 160° et 269°C tout en limitant la perte d'indice de RON liée notamment à l'hydrogénation d'une partie des oléfines présentes dans le mélange.

Revendications

1. Procédé de production concomitante d'au moins deux coupes d'hydrocarbures à basses teneurs en soufre à partir d'un mélange d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C et ayant une teneur en soufre total comprise entre 30 et 10000 ppm poids, ledit mélange d'hydrocarbures comprenant :

- au moins une première fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale du mélange et 160°C et dont la teneur en oléfines est comprise entre 20 et 80% poids de ladite première coupe, et
- au moins une seconde fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 160°C et la température d'ébullition finale du mélange, ladite seconde fraction comprenant au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 220°C et la température d'ébullition finale du mélange,

le procédé comprenant les étapes suivantes:

- a) on traite dans un premier réacteur le mélange dans une première étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support, la première étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange d'hydrocarbures) compris entre 50 et 500 Nlitre/litre;
- b) on sépare au moins une partie du sulfure d'hydrogène de l'effluent partiellement désulfuré issu de l'étape a);
- c) on traite dans un second réacteur le mélange partiellement désulfuré issu de l'étape b) dans une seconde étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et un support, la seconde étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 205 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 3 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange) compris entre 50 et 500 Nlitre/litre, la température de la seconde étape d'hydrodésulfuration c) étant supérieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration a); et
- d) on fractionne le mélange désulfuré issu de l'étape c) en au moins deux coupes d'hydrocarbures légère et lourde, la coupe d'hydrocarbures légère ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 160°C et 220°C et dont la teneur en soufre total est inférieure à 50 ppm poids et la coupe d'hydrocarbures lourde ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 160°C et 220°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.
- 5 3. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend du phosphore.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape c) comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.
- 10 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le catalyseur de l'étape c) comprend en outre du phosphore.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la première fraction d'hydrocarbures est une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.
- 15 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la première fraction d'hydrocarbures est une coupe d'hydrocarbures C6⁺ obtenue par distillation d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel avant l'étape de distillation la coupe essence a subi une étape d'hydrogénation sélective des dioléfines présentes dans ladite coupe essence.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la seconde fraction d'hydrocarbures est sélectionnée parmi une coupe d'huile légère, une coupe gazole légère, une coupe gazole lourde, une coupe de distillat sous vide, une coupe d'hydrocarbures issue d'une unité de viscoréduction et une coupe d'hydrocarbures issue d'une unité de cokéfaction.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le mélange contient une coupe essence et une coupe d'huile légère.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit mélange est le produit d'une distillation d'un effluent issu d'une unité de craquage catalytique.
- 30 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température de l'étape c) est supérieure d'au moins 5°C à la température de l'étape a).
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température de l'étape c) est supérieure d'au moins 10°C à la température de l'étape a).
- 35 14. Procédé selon les revendications 6 et 9, dans lequel avant l'étape a) on effectue une étape de mélange des première et seconde coupes d'hydrocarbures en amont du réacteur de la première étape d'hydrodésulfuration.
- 40 15. Procédé selon les revendications 6 et 9, dans lequel on effectue un mélange des première et seconde coupes d'hydrocarbures dans le réacteur de la première étape d'hydrodésulfuration.

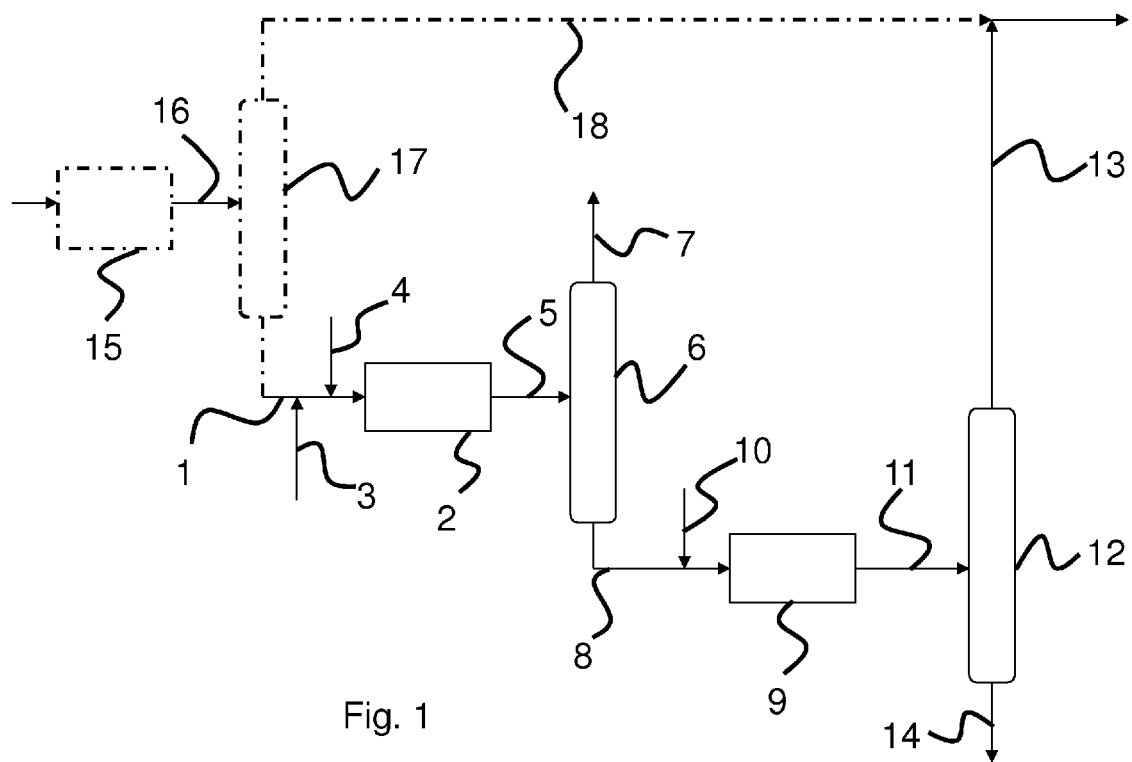


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 14 30 6951

5

10

15

20

25

30

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)
X,D	EP 0 902 078 A2 (JGC CORP [JP]) 17 mars 1999 (1999-03-17) * alinéas [[0034]] - [[0053]]; figure 2; exemples 7-9 *	1-15	INV. C10G45/04 C10G45/08 C10G65/04
A,D	US 2013/313161 A1 (DINDI HASAN [US]) 28 novembre 2013 (2013-11-28) * le document en entier *	1-15	
A	US 3 265 610 A (JEAN-CLAUDE LAVERGNE ET AL) 9 août 1966 (1966-08-09) * le document en entier *	1-15	
A	US 3 968 026 A (FRAYER JAMES A ET AL) 6 juillet 1976 (1976-07-06) * le document en entier *	1-15	
A	WO 02/31088 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]) 18 avril 2002 (2002-04-18) * le document en entier *	1-15	
A	US 2011/210045 A1 (KOU BO [US] ET AL) 1 septembre 2011 (2011-09-01) * le document en entier *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C10G
A	US 5 290 427 A (FLETCHER DAVID L [US] ET AL) 1 mars 1994 (1994-03-01) * le document en entier *	1-15	
A	US 4 016 070 A (CHRISTMAN ROBERT D ET AL) 5 avril 1977 (1977-04-05) * le document en entier *	1-15	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 26 janvier 2015	Examineur Cagnoli, Michele
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 14 30 6951

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.

26-01-2015

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0902078 A2	17-03-1999	CN 1212993 A	07-04-1999
		EP 0902078 A2	17-03-1999
		JP 4050364 B2	20-02-2008
		JP H1180754 A	26-03-1999
		RU 2184764 C2	10-07-2002
		US 2002008049 A1	24-01-2002
US 2013313161 A1	28-11-2013	CA 2873940 A1	28-11-2013
		US 2013313161 A1	28-11-2013
		WO 2013177095 A1	28-11-2013
US 3265610 A	09-08-1966	AUCUN	
US 3968026 A	06-07-1976	CA 1076053 A1	22-04-1980
		JP S51131503 A	16-11-1976
		US 3968026 A	06-07-1976
WO 0231088 A1	18-04-2002	AU 1187702 A	22-04-2002
		AU 2002211877 B2	30-11-2006
		CA 2422886 A1	18-04-2002
		EP 1330504 A1	30-07-2003
		JP 2004511623 A	15-04-2004
		NO 20031560 A	07-04-2003
		US 2002074262 A1	20-06-2002
		WO 0231088 A1	18-04-2002
US 2011210045 A1	01-09-2011	AUCUN	
US 5290427 A	01-03-1994	US 5290427 A	01-03-1994
		US 5346609 A	13-09-1994
US 4016070 A	05-04-1977	CA 1088015 A1	21-10-1980
		JP S5263203 A	25-05-1977
		US 4016070 A	05-04-1977

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

- EP 902078 A [0009] [0010] [0011]
- US 20130087484 A [0012]
- FR 2837831 [0013]
- FR 2811328 [0015]
- FR 2988732 [0074]
- EP 2161076 A [0074]

Littérature non-brevet citée dans la description

- la nouvelle notation de la classification périodique des éléments. Handbook of Chemistry and Physics. 1995 [0042] [0057]
- 8, 9 et 10 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments. Handbook of Chemistry and Physics. 1995 [0057]