



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 031 622 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
30.08.2000 Bulletin 2000/35

(51) Int Cl.7: **C10G 65/04**

(21) Numéro de dépôt: **00400200.2**

(22) Date de dépôt: **26.01.2000**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Didillon, Blaise**
92500 Rueil Malmaison (FR)
• **Uzio, Denis**
78160 Marly le Roi (FR)
• **Marchal, Nathalie**
69230 Saint Genis Laval (FR)

(30) Priorité: **24.02.1999 FR 9902336**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(54) **Procédé de production d'essences à faible teneur en soufre**

(57) Procédé de production d'essence à faible teneur en soufre comprenant au moins les deux étapes suivantes:

a) une étape d'hydrogénation des composés soufrés insaturés,

b) une étape de décomposition des composés soufrés saturés.

et éventuellement une étape préalable de prétraitement de la charge telle qu'une hydrogénation sélective des diènes.

EP 1 031 622 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre, de réduire les teneurs en soufre total de ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution sensible du rendement en essence, et en minimisant la diminution de l'indice d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.

Art antérieur :

[0002] La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue faiblement leur concentration en oléfines mais de façon importante leur concentration en aromatiques (surtout le benzène) et en soufre. Les essences de craquage catalytique, qui peuvent représenter 30 à 50 % du pool essence, présentent des teneurs en oléfines et en soufre élevées. Le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90%, à l'essence de craquage catalytique (FCC, « Fluid Catalytic Cracking » ou craquage catalytique en lit fluidisé). La désulfuration (l'hydrodésulfuration) des essences et principalement des essences de FCC est donc d'une importance évidente pour l'atteinte des spécifications.

[0003] L'hydrotraitement (hydrodésulfuration) de la charge envoyée au craquage catalytique conduit à des essences contenant typiquement 100 ppm de soufre. Les unités d'hydrotraitement de charges de craquage catalytique opèrent cependant dans des conditions sévères de température et de pression, ce qui suppose un effort d'investissement important. De plus, la totalité de la charge doit être désulfurée, ce qui entraîne le traitement de volumes de charge très importants.

[0004] L'hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des essences de craquage catalytique, lorsqu'il est réalisé dans des conditions classiques connues de l'homme du métier permet de réduire la teneur en soufre de la coupe. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane de la coupe, en raison de la saturation de l'ensemble des oléfines au cours de l'hydrotraitement.

[0005] La séparation de l'essence légère et de l'essence lourde avant hydrotraitement a déjà été revendiquée dans le brevet US-A- 4 397 739. Dans ce brevet, il est revendiqué un procédé d'hydrodésulfuration des essences comprenant un fractionnement de l'essence en une fraction légère et une fraction lourde et une hydrodésulfuration spécifique de la fraction lourde.

[0006] D'autre part, dans le brevet US-A- 4 131 537 il est enseigné qu'il est intéressant de fractionner l'essence en plusieurs coupes, de préférence trois, en fonction de leur point d'ébullition, et de les désulfurer dans des conditions qui peuvent être différentes et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou du groupe VIII. Il est indiqué dans ce brevet que le plus grand bénéfice est obtenu lorsqu'on fractionne l'essence en trois coupes et lorsque la coupe présentant des points d'ébullition intermédiaires est traitée dans des conditions douces.

[0007] La demande de brevet EP-A- 0 725 126 décrit un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence de craquage dans lequel l'essence est séparée en une pluralité de fractions comprenant au moins une première fraction riche en composés faciles à désulfurer et une seconde fraction riche en composés difficiles à désulfurer. Avant d'effectuer cette séparation, il faut au préalable déterminer la distribution des produits soufrés au moyen d'analyses. Ces analyses sont nécessaires pour sélectionner l'appareillage et les conditions de séparation.

[0008] Dans cette demande il est ainsi indiqué qu'une fraction légère d'essence de craquage voit sa teneur en oléfines et son indice d'octane chuter de manière importante lorsqu'elle est désulfurée sans être fractionnée. Par contre, le fractionnement de ladite fraction légère en 7 à 20 fractions suivi d'analyses des teneurs en soufre et en oléfines de ces fractions permet de déterminer la ou les fractions les plus riches en composés soufrés qui sont ensuite désulfurées simultanément ou séparément et mélangées aux autres fractions désulfurées ou non. Une telle procédure est complexe et doit être reproduite à chaque changement de la composition de l'essence à traiter.

[0009] Dans la demande de brevet français n°98/14 480, il est enseigné l'intérêt de fractionner l'essence en une fraction légère et une fraction lourde puis d'effectuer un hydrotraitement spécifique de l'essence légère sur un catalyseur à base de nickel, et un hydrotraitement de l'essence lourde sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb.

[0010] Dans la demande de brevet français n°98/02 944, il est décrit un procédé de traitement des essences de craquage catalytique comprenant l'enchaînement de 2 étapes : un hydrotraitement doux avec stripage éventuel de l'H₂S produit, puis une élimination des mercaptans. Ce procédé permet d'éliminer presque totalement les mercaptans lors de la deuxième étape, mais le taux global d'hydrodésulfuration à l'issue des deux étapes reste limité, surtout lorsque l'on opère avec un recyclage de l'hydrogène non consommé et contenant éventuellement de l'hydrogène sulfuré (H₂S).

[0011] Il a également été proposé, par exemple dans le brevet US-A- 5 290 427, des procédés d'hydrotraitement des essences consistant à fractionner l'essence, puis à désulfurer les fractions et convertir les fractions désulfurées sur une zéolithe ZSM-5, afin de compenser la perte d'octane enregistrée au moyen d'une isomérisation.

[0012] Le brevet US-A-5 318 690 propose un procédé avec un fractionnement de l'essence et un adoucissement de la fraction légère, tandis que la fraction lourde est désulfurée, puis convertie sur ZSM-5 et désulfurée à nouveau dans des conditions douces. Cette technique est basée sur une séparation de l'essence brute de façon à obtenir une coupe légère pratiquement dépourvue de composés soufrés autres que les mercaptans. Ceci permet de traiter ladite coupe uniquement au moyen d'un adoucissement qui enlève les mercaptans.

[0013] De ce fait, la coupe lourde contient une quantité relativement importante d'oléfines qui sont en partie saturées lors de l'hydrotraitement. Pour compenser la chute de l'indice d'octane liée à l'hydrogénation des oléfines, le brevet préconise un craquage sur zéolithe ZSM-5 qui produit des oléfines, mais au détriment du rendement. De plus, ces oléfines peuvent se recombinaison avec l'H₂S présent dans le milieu pour reformer des mercaptans. Il est alors nécessaire d'effectuer un adoucissement ou une hydrodésulfuration supplémentaire.

Résumé de l'invention :

[0014] La présente invention concerne un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre, de préférence une coupe essence de craquage catalytique, et de réduire les teneurs en soufre dans ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution sensible du rendement en essence tout en minimisant la diminution de l'indice d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.

[0015] Le procédé selon l'invention est un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre, à partir d'une coupe essence contenant du soufre. Dans le procédé selon l'invention, il n'est pas nécessaire de fractionner la charge, qui est donc préférentiellement constituée par l'ensemble de la coupe essence. Ceci constitue un avantage à la fois technique et économique par rapport à la plupart des procédés décrits dans l'art antérieur. Le procédé selon l'invention comprend au moins un traitement de la charge sur un premier catalyseur permettant d'hydrogéner au moins partiellement les composés soufrés insaturés, notamment les composés soufrés cycliques, voire aromatiques tels que par exemple les composés thiophéniques en se plaçant dans des conditions où l'hydrogénation des oléfines est limitée sur ce catalyseur, puis un deuxième traitement sur un deuxième catalyseur permettant de décomposer les composés soufrés saturés linéaires et/ou cycliques, avec une hydrogénation limitée des oléfines.

[0016] Les deux traitements catalytiques peuvent être réalisés soit dans un réacteur commun avec un enchaînement des deux catalyseurs, soit dans deux réacteurs différents. Il est également souhaitable dans certains cas d'ajouter une étape de prétraitement, de préférence catalytique, visant à hydrogéner les dioléfines de la charge avant la première étape du procédé selon l'invention.

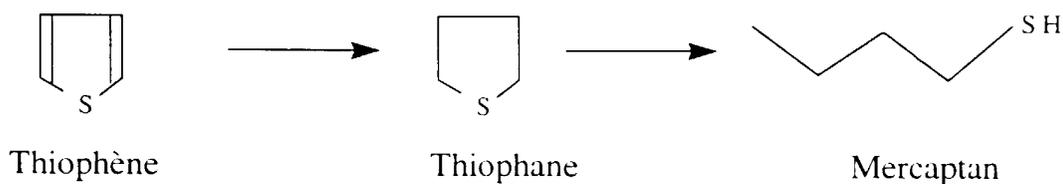
[0017] La charge du procédé selon l'invention est une coupe essence contenant du soufre, de préférence une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique, dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone (C5) jusqu'à environ 250°C. Le point final de la coupe essence dépend de la raffinerie dont elle est issue et des contraintes du marché, mais reste généralement dans les limites indiquées ci-avant.

[0018] Pour ce type d'essence, une analyse chromatographique des composés soufrés montre que l'on rencontre entre autre les différents composés décrits ci-après: le méthane-thiol, l'éthane-thiol, le propane-thiol, le thiophène, le thiacyclobutane, le butane-thiol, le pentane-thiol, le 2-méthylthiophène, le 3-méthylthiophène, le thiacyclopentane, le 2-méthylthiacyclopentane, le 2-éthylthiophène, le 3-éthylthiophène, le 2,5-diméthylthiophène, le 3-méthylthiacyclopentane, le 2,4-diméthylthiophène, le 2,3-diméthylthiophène, le 2,5-diméthylthiacyclopentane, le 3,3-diméthylthiacyclopentane, le 3,4-diméthylthiophène, le 2,3-diméthylthiacyclopentane, le 2-isopropyl thiophène, le 3-isopropylthiophène, le 3-éthyl-2-méthylthiophène, le thiophénol, le 2,3,4-triméthylthiophène, le 2,3,5-triméthylthiophène, le benzothiophène.

[0019] En fonction du point de coupe de l'essence et des conditions de fonctionnement de l'unité de craquage catalytique, certains composés peuvent bien évidemment être absents de cette essence. De plus, lorsqu'on traite des charges de point d'ébullition élevé, la présence de composés alkylés du benzothiophène est aussi envisageable, voire de composés dérivés du dibenzothiophène.

[0020] Le procédé selon l'invention comprend généralement au moins une première étape (étape a), effectuée par passage de la charge, constituée de préférence par l'ensemble de la coupe essence, sur un catalyseur permettant d'hydrogéner au moins en partie les composés soufrés insaturés présents dans ladite charge, tels que par exemple les composés thiophéniques, en composés saturés, tels que par exemple les thiophanes (ou thiacyclopentane), ou les mercaptans selon une succession de réactions décrites ci-après :

5



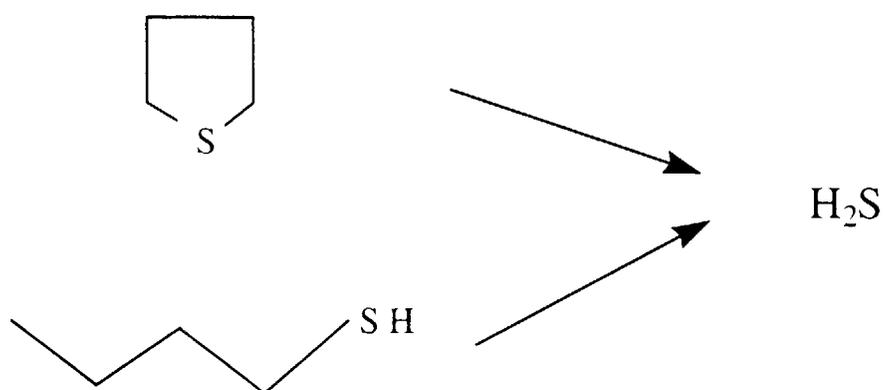
10 **[0021]** Cette réaction d'hydrogénation peut être réalisée sur tout catalyseur favorisant ces réactions tel que par exemple un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb, de préférence au moins en partie sous la forme de sulfures. Quand un tel catalyseur est utilisé, les conditions opératoires sont ajustées afin de pouvoir hydrogéner au moins en partie les composés saturés, tels que les composés thiophéniques, tout en limitant l'hydrogénation des oléfines.

15 **[0022]** Le procédé selon l'invention comprend une deuxième étape (étape b) dans laquelle les composés saturés soufrés sont convertis en H_2S selon les réactions :

20

25

30



35

[0023] Ce traitement peut être réalisé sur tout catalyseur permettant la conversion des composés saturés du soufre (principalement les composés de type thiophanes ou de type mercaptans). Il peut par exemple être effectué sur un catalyseur à base de nickel, de molybdène, ou de cobalt.

[0024] L'essence ainsi désulfurée est ensuite éventuellement strippée (c'est-à-dire qu'un courant gazeux, de préférence contenant un ou des gaz inertes est passé au travers de cette essence), afin d'éliminer l' H_2S produit lors de la hydrodésulfuration.

40

[0025] Les expressions première étape (étape a) et deuxième étape (étape b), n'excluent pas la présence éventuelle d'une autre étape, notamment une étape de prétraitement de la charge, consistant par exemple en l'hydrogénation sélective des diènes présents dans la charge. Une telle étape de prétraitement optionnelle est de préférence située avant l'étape a du procédé selon l'invention.

Description détaillée l'invention :

45

[0026] Il a été découvert de manière inattendue que l'association de deux catalyseurs adaptés, un premier catalyseur favorisant la transformation des composés insaturés du soufre présents dans l'essence, tels que par exemple les composés thiophéniques, et au moins un deuxième catalyseur favorisant la transformation sélective des composés saturés du soufre, linéaires ou cycliques déjà présents dans l'essence ou produits lors de la première étape, permet d'obtenir in fine une essence désulfurée ne présentant pas de diminution importante de la teneur en oléfines ou de l'indice d'octane ; ceci sans qu'il soit nécessaire de fractionner l'essence, ou d'avoir recours à des procédés permettant de restaurer l'indice d'octane de l'essence. Des taux d'hydrodésulfuration importants sont atteints, dans des conditions opératoires raisonnables précisées ci-après, y compris lorsque l'on opère avec un recyclage de l'hydrogène non consommé et contenant éventuellement de l'hydrogène sulfuré (H_2S).

50

[0027] Les espèces soufrées contenues dans les charges traitées par le procédé de l'invention peuvent être des mercaptans ou des composés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes ou les alkyl-thiophènes, ou des composés plus lourds, comme par exemple le benzothiophène ou le dibenzothiophène. Ces composés hétérocycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés soufrés

55

sont par contre éliminés par le procédé selon l'invention qui conduit à leur décomposition au moins partielle en hydrocarbures et H₂S.

[0028] La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée au FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.

[0029] Les étapes du procédé selon l'invention sont décrites plus en détail ci après.

- Hydrogénation des diènes :

[0030] L'hydrogénation des diènes est une étape facultative mais avantageuse, qui permet d'éliminer, avant hydrodésulfuration, la presque totalité des diènes présents dans la coupe essence contenant du soufre à traiter. Elle se déroule préférentiellement avant la première étape (étape a) du procédé selon l'invention, généralement en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel, et un support. On emploiera par exemple un catalyseur à base de nickel déposé sur un support inerte, tel que par exemple de l'alumine, de la silice ou un support contenant au moins 50 % d'alumine. Ce catalyseur opère sous une pression de 0,4 à 5 MPa, à une température de 50 à 250 °C, avec une vitesse spatiale horaire du liquide de 1 à 10 h⁻¹. Un autre métal peut être associé pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène.

[0031] Il peut être particulièrement avantageux, surtout lorsqu'on traite des coupes dont le point d'ébullition est inférieur à 160 °C, d'opérer dans des conditions telles qu'un adoucissement au moins partiel de l'essence soit obtenu, c'est-à-dire une certaine réduction de la teneur en mercaptans. Pour ce faire, on peut utiliser la procédure d'hydrogénation des diènes décrite dans la demande de brevet EP-A-0 832 958, qui utilise avantageusement un catalyseur à base de palladium.

[0032] Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera le plus généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfinés. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur comprenant de préférence un lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre environ 50 et environ 250 °C, et de préférence entre 80 et 200 °C, et de manière plus préférée entre 160 et 190 °C.

[0033] La pression employée est suffisante pour maintenir plus de 80 %, et de préférence plus de 95 % en poids de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre environ 0,4 et environ 5 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa, et de manière plus préférée comprise entre 1 et 4 MPa. La vitesse spatiale est comprise entre environ 1 et environ 10 h⁻¹, de préférence entre 4 et 10 h⁻¹.

[0034] L'essence de craquage catalytique peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfinés. Après hydrogénation, la teneur en dioléfinés est généralement réduite à moins de 3000 ppm, voire moins de 2500 ppm et de manière plus préférée moins de 1500 ppm. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après hydrogénation sélective peut même si nécessaire être réduite à moins de 250 ppm.

[0035] Selon une réalisation de l'invention, l'étape d'hydrogénation des diènes se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

- Hydrogénation des composés insaturés du soufre (étape a):

[0036] Cette étape consiste à transformer au moins une partie des composés insaturés du soufre tels que les composés thiophéniques, en composés saturés par exemple en thiophanes (ou thiacyclopentanes) ou en mercaptans.

[0037] Cette étape peut par exemple être réalisée par passage de la charge, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIb au moins en partie sous forme sulfure, à une température comprise entre environ 210°C et environ 320°C, de préférence entre 220°C et 290°C, sous une pression généralement comprise entre environ 1 et environ 4 MPa, de préférence entre 1,5 et 3 MPa. La vitesse spatiale du liquide est comprise entre environ 1 et environ 10 h⁻¹ (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 3 et 8 h⁻¹. Le rapport H₂/HC est compris entre 100 à 600 litres par litre et préférentiellement entre 300 et 600 litres par litre.

[0038] Pour réaliser, au moins en partie, l'hydrogénation des composés soufrés insaturés de l'essence selon le procédé de l'invention, on utilise en général au moins un catalyseur, comprenant au moins un élément du groupe VIII (métaux des groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification, c'est-à-dire le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium ou le platine) et/ou au moins un élément du groupe VIb (métaux du groupe 6

de la nouvelle classification, c'est-à-dire le chrome, le molybdène ou le tungstène), sur un support approprié. L'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est généralement le nickel ou le cobalt, et l'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est généralement le molybdène ou le tungstène. Des combinaisons telles que nickel-molybdène ou cobalt-molybdène sont préférées. 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.

[0039] Après introduction du ou des éléments et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée sur un mélange contenant déjà les éléments de base), le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit à une oxydation, puis à une réduction, soit à une réduction directe, soit à une calcination uniquement. L'étape de calcination est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 et 450 °C, sous un débit d'air. L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du métal de base en métal. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température de préférence au moins égale à 300°C. La réduction peut aussi être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

[0040] Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. L'introduction du soufre peut intervenir avant ou après toute étape d'activation, c'est-à-dire de calcination ou de réduction. De préférence, aucune étape d'oxydation n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré a été introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis sulfuré par passage d'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.

[0041] D'une façon préférée, le composé soufré est ajouté sur le catalyseur *ex situ*. Par exemple, après l'étape de calcination, un composé soufré peut être introduit sur le catalyseur en présence éventuellement d'un autre composé. Le catalyseur est ensuite séché, puis transféré dans le réacteur servant à mettre en oeuvre le procédé selon l'invention. Dans ce réacteur, le catalyseur est alors traité sous hydrogène afin de transformer au moins une partie du métal principal en sulfure. Une procédure qui convient particulièrement à l'invention est celle décrite dans les brevets FR-B- 2 708 596 et FR-B- 2 708 597.

[0042] Selon le procédé de l'invention la conversion des composés soufrés insaturés est supérieure à 15 % et de préférence supérieure à 50 %. Dans le même temps le taux d'hydrogénation des oléfines est de préférence inférieur à 50 % et de façon préférée inférieure à 40 % au cours de cette étape.

[0043] L'effluent issu de cette première étape d'hydrogénation est ensuite envoyé au niveau du catalyseur qui permet de décomposer les composés soufrés saturés en H₂S.

- Décomposition des composés saturés du soufre (étape b) :

[0044] Dans cette étape, les composés saturés du soufre sont transformés, en présence d'hydrogène sur un catalyseur adapté. Cette transformation est réalisée, sans hydrogénation importante des oléfines, c'est à dire qu'au cours de cette étape l'hydrogénation des oléfines est généralement limitée à 20 % en volume par rapport à la teneur en oléfines de l'essence de départ, et de préférence, limitée à 10 % en volume par rapport à la teneur en oléfines de l'essence.

[0045] Les catalyseurs qui peuvent convenir à cette étape du procédé selon l'invention, sans que cette liste soit limitative, sont des catalyseurs comprenant au moins un métal de base choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tungstène. Ces métaux peuvent être utilisés seuls ou en combinaison, ils sont de préférence supportés et utilisés sous leur forme sulfurée.

[0046] La teneur en métal de base du catalyseur selon l'invention est généralement comprise entre environ 1 et environ 60 % poids, de préférence entre 5 et 20 % poids. De façon préférée, le catalyseur est généralement mis en forme, de préférence sous forme de billes, de pastilles, d'extrudés, par exemple de trilobes. Le métal peut être incorporé au catalyseur par dépôt sur le support préformé, il peut également être mélangé avec le support avant l'étape de mise en forme. Le métal est généralement introduit sous forme d'un sel précurseur, généralement soluble dans l'eau, tel que par exemple les nitrates, les heptamolybdates. Ce mode d'introduction n'est pas spécifique de l'invention. Tout autre mode d'introduction connu de l'homme du métier convient à l'invention.

[0047] Les supports des catalyseurs utilisés dans cette étape du procédé selon l'invention sont généralement des solides poreux choisis parmi les oxydes réfractaires, tels que par exemple, les alumines, les silices et les silices-alumines, la magnésie, ainsi que l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc, ces derniers oxydes pouvant être utilisés seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine. De préférence, les supports sont des alumines de transition ou des silices dont la surface spécifique est comprise en 25 et 350 m²/g. Les composés naturels, tels que par exemple

le kieselguhr ou le kaolin, peuvent également convenir comme supports des catalyseurs utilisés dans cette étape du procédé.

[0048] Après introduction du métal de base et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée à partir d'un mélange contenant déjà le métal de base), le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit à une oxydation, puis à une réduction, soit à une réduction directe, soit encore uniquement à une calcination. L'étape de calcination est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 et 450 °C, sous un débit d'air. L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du métal de base en métal. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température au moins égale à 300 °C. La réduction peut aussi être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

[0049] Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. Ceci présente l'avantage de limiter au maximum les risques d'hydrogénation des composés insaturés tels que les oléfines ou les composés aromatiques pendant la phase de démarrage. L'introduction du soufre peut intervenir entre différentes étapes d'activation. De préférence, aucune étape d'oxydation n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré est introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis sulfuré par passage d'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.

[0050] D'une façon préférée, le composé soufré est ajouté sur le catalyseur *ex situ*. Par exemple, après l'étape de calcination, un composé soufré peut être introduit sur le catalyseur en présence éventuellement d'un autre composé. Le catalyseur est ensuite séché, puis transféré dans le réacteur servant à mettre en oeuvre le procédé de l'invention. Dans ce réacteur, le catalyseur est alors traité sous hydrogène afin de transformer au moins une partie du métal principal en sulfure. Une procédure qui convient particulièrement à l'invention est celle décrite dans les brevets FR-B- 2 708 596 et FR-B- 2 708 597.

[0051] Après sulfuration, la teneur en soufre du catalyseur est en général comprise entre 0,5 et 25 % poids, de préférence entre 4 et 20 % poids et de manière très préférée entre 4 et 10% poids.

[0052] L'hydrodésulfuration réalisée au cours de cette étape a pour but de convertir en H₂S les composés soufrés saturés de l'essence qui a déjà subi au moins une l'hydrogénation préalable des composés insaturés du soufre, de façon à obtenir un effluent, qui répondra aux spécifications désirées en terme de teneur en composés soufrés. L'essence ainsi obtenue ne présente qu'une perte d'octane faible.

[0053] Il a été trouvé que la mise en oeuvre de ce second catalyseur dans cette étape, dans des conditions opératoires particulières, permet de décomposer les composés saturés, contenus dans l'effluent issu de l'étape précédente, en H₂S. Cette mise en oeuvre permet d'atteindre un niveau global élevé d'hydrodésulfuration à l'issue de l'ensemble des étapes du procédé selon l'invention, tout en minimisant la perte en octane résultant de la saturation des oléfines, car la conversion des oléfines au cours de l'étape b est généralement limitée à au plus 20 % en volume des oléfines, de préférence au plus 10 % en volume.

[0054] Le traitement visant à décomposer les composés soufrés saturés issu de la première étape du procédé est effectué en présence d'hydrogène, avec le catalyseur comprenant au moins un métal de base choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tungstène, à une température comprise entre environ 250°C et environ 350°C, de préférence entre environ 260°C et environ 350°C, de manière plus préférée entre environ 260°C et environ 320°C, sous une pression faible à modérée, généralement comprise entre environ 0,5 et environ 5 MPa, de préférence comprise entre 0,5 et 3MPa, de manière plus préférée entre 1 et 3 MPa. La vitesse spatiale du liquide est comprise entre environ 0,5 et environ 10 h⁻¹ (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 1 et 8 h⁻¹. Le rapport H₂/HC est ajusté en fonction des taux d'hydrodésulfuration désirés dans la gamme comprise entre environ 100 et environ 600 litres par litres, de préférence entre 100 et 300 litres par litres. Tout ou partie de cet hydrogène peut provenir de l'étape a ou d'un recyclage de l'hydrogène non consommé issu de l'étape b. Cet hydrogène issu des étapes a ou b peut éventuellement contenir de l'H₂S non séparé.

- Mises en oeuvre préférées du procédé selon l'invention :

[0055] Une des possibilités de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, consiste par exemple à faire passer l'essence à hydrodésulfurer à travers deux réacteurs distincts contenant respectivement pour le premier réacteur: tout ou partie, de préférence la totalité, d'un catalyseur permettant, au moins en partie, l'hydrogénation des composés soufrés insaturés (étape a), tel que par exemple les composés thiophéniques, en composés saturés du soufre (tels par exemple les thiacyclopentanes ou mercaptans) et pour le deuxième réacteur: un catalyseur permettant de décomposer les composés saturés du soufre en H₂S (étape b), et éventuellement une autre partie du catalyseur nécessaire

EP 1 031 622 A1

à l'étape a, de préférence en tête de lit. Entre les deux réacteurs, des systèmes peuvent être implantés pour dissocier éventuellement les conditions opératoires des deux zones de réactionnelles.

[0056] Dans une autre configuration du procédé selon l'invention, les deux catalyseurs peuvent être placés en série dans le même réacteur.

5 **[0057]** Dans les deux cas, les deux zones catalytiques peuvent opérer dans des conditions différentes ou identiques de pression, de température, de VVH, et de rapport H₂/charge

[0058] En résumé, le procédé selon l'invention consiste en un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux étapes :

- 10 a) une étape d'hydrogénation des composés soufrés insaturés.
b) une étape de décomposition des composés soufrés saturés.

dans lequel :

15 ■ une étape de prétraitement visant à hydrogéner les dioléfinés de la charge est éventuellement effectuée avant l'étape a.

■ la charge est de préférence constituée par l'ensemble d'une coupe essence, de préférence une essence de craquage catalytique.

20 ■ l'étape a est effectuée par passage de la charge, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur permettant d'hydrogéner les composés insaturés du soufre, et de préférence comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIb au moins en partie sous forme sulfure, et dans lequel l'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est de préférence le nickel ou le cobalt, et l'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est de préférence le molybdène ou le tungstène.

25 ■ l'étape a est effectuée à une température comprise entre environ 210°C et environ 320°C, sous une pression généralement comprise entre environ 1 et environ 4 MPa, avec une vitesse spatiale du liquide comprise entre environ 1 et environ 10 h⁻¹, et un rapport H₂/HC compris entre environ 100 et environ 600 litres.

30 ■ l'étape b est effectuée en présence d'un catalyseur permettant de décomposer les composés saturés du soufre, comprenant de préférence au moins un métal de base choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tungstène, la teneur en métal de base étant comprise entre 1 et 60 % poids de manière préférée entre 5 et 20 % en poids, et ledit métal étant de préférence sulfuré.

■ l'étape b est effectuée à une température comprise entre environ 250°C et environ 350°C, une pression comprise entre environ 0,5 et environ 5 MPa, une vitesse spatiale du liquide comprise entre environ 0,5 et environ 10 h⁻¹ et un rapport H₂/HC entre environ 100 et environ 600 litres par litres.

35 ■ le procédé peut éventuellement être mis en oeuvre au moyen d'un seul réacteur contenant les catalyseurs nécessaires aux étapes a et b, réacteur de prétraitement de la charge (tel que par exemple un réacteur d'hydrogénation des diènes) non compris. Il peut également être éventuellement mis en oeuvre au moyen d'au moins deux réacteurs séparés, réacteur de prétraitement de la charge non compris, le premier réacteur contenant le catalyseur nécessaire à l'étape a et le deuxième au moins celui nécessaire à l'étape b.

40 **[0059]** Avec le procédé selon l'invention tel que décrit, il est possible d'atteindre des taux de hydrodésulfuration élevés tout en limitant la perte en oléfines et par conséquent la diminution de l'indice d'octane.

[0060] Les exemples ci-après illustrent l'invention.

45 **[0061]** Le tableau 1 présente les caractéristiques de la charge (essences de craquage catalytique) traitées par le procédé selon l'invention. Les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les charges et effluents sont les suivantes :

- chromatographie en phase gaz (CPG) pour les constituants hydrocarbonés ;
- méthode NF M 07052 pour le soufre total ;
- méthode NF EN 25164/M 07026-2/ISO 5164/ASTM D 2699 pour l'indice d'octane recherche ;
- 50 - méthode NF EN 25163/M 07026-1/ISO 5163/ASTM D 2700 pour l'indice d'octane moteur.

Tableau 1 :

Caractéristiques de la charge utilisée.	
	Charge
Densité	0,75
Point initial (°C)	40°C

55

EP 1 031 622 A1

Tableau 1 : (suite)

Caractéristiques de la charge utilisée.	
	Charge
Point final (°C)	200°C
teneur en oléfines (% vol.)	32
S total (ppm)	1200
RON	90
MON	78
(RON + MON)/2	84

[0062] L'analyse des composés soufrés de la charge par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un détecteur spécifique de type PFDP (Pulse Flame Photometry Detector) conduit aux résultats présentés dans le tableau 2.

Tableau 2.

Nature et concentration des composés soufrés présents dans la charge.	
Composés soufrés identifiés	Concentration (ppm)
THIOPHENE	235
Mercaptans	0
Méthylthiophènes	487
Thiacyclopentane	82
Méthylthiacyclopentane	40
C2 Thiophènes	227
diethylsulfure	11
C3 Thiophènes	26
C2 Thiacyclopentanes	46
C3 Thiacyclopentanes	46

Exemple 1 (comparatif): hydrodésulfuration de l'essence sur un catalyseur permettant la conversion des produits soufrés insaturés.

[0063] 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, sont placés dans un réacteur tubulaire isotherme, à lit fixe de catalyseur. 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 diméthylsulfure dans du n-heptane.

[0064] Les conditions opératoires d'hydrodésulfuration sont les suivantes : VVH = 4 h⁻¹, H₂/HC = 400 l/l, P=2,7 MPa. Dans ces conditions, l'effluent après désulfuration à 220°C, 230°C et 250°C, les caractéristiques décrites dans le tableau 3.

Tableau 3 :

Comparaison des caractéristiques de la charge et de l'effluent désulfuré.				
Température (°C)	Charge	Effluent 220°C	Effluent 230°C	Effluent 250°C
S total (ppm)	1200	587	305	96
Oléfines (% vol.)	32	27	24	16
MON	78	77,5	77	75
RON	90	89,1	87,7	83
(RON + MON)/2	84	83,3	82,4	79
Perte en octane	--	0,7	1,6	5
% HDS*		51	75	92
% HDO**		16	25	50

*% HDS désigne le taux d'hydrodésulfuration

**% HDO désigne le taux d'hydrogénation des oléfines

EP 1 031 622 A1

[0065] Ces résultats montrent que sur le catalyseur à base de cobalt et molybdène, l'atteinte de taux de désulfuration élevés s'accompagne d'une perte significative en oléfines et donc d'une perte importante en octane.

[0066] D'autre part l'analyse de la nature des composés soufrés présents dans les effluents conduit aux résultats présentés dans le tableau 4.

Tableau 4

Composés soufrés identifiés	Concentration de la charge (ppm)	Concentration de l'effluent 51 % HDS (ppm)	Concentration de l'effluent 75 % HDS (ppm)	Concentration de l'effluent 92 % HDS (ppm)
Thiophène	235	45	19	0
Mercaptans	0	161	125	68
Méthylthiophènes	487	53	25	0
Thiacyclopentane	82	71	16	8
Méthylthiacyclopentane	40	105	55	15
C2 Thiophènes	227	68	16	0
Diéthylsulfure	11	0	0	0
C3 Thiophènes	26	8	4	0
C2 Thiacyclopentanes	46	65	35	5
C3 Thiacyclopentanes	46	11	10	5

[0067] On peut remarquer que sur ce catalyseur les composés insaturés du soufre sont convertis de façon importante, même si le taux de désulfuration est inférieur à 75 %.

Exemple 2 (comparatif): hydrodésulfuration de l'essence sur un catalyseur permettant la conversion des composés saturés du soufre.

[0068] L'essence dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 1 est soumise à un hydrotraitement sur un catalyseur à base de nickel, en réacteur tubulaire isotherme, à lit fixe de catalyseur. Le catalyseur est préparé comme suit.

[0069] Il est préparé à partir d'une alumine de transition de 140 m²/g se présentant sous forme de billes de 2 mm de diamètre. Le volume poreux est de 1 ml/g de support. 1 kilogramme de support est imprégné par 1 litre de solution de nitrate de nickel. Le catalyseur est ensuite séché à 120°C et calciné sous courant d'air à 400°C pendant une heure. La teneur en nickel du catalyseur est de 20 % poids. Le catalyseur (100 ml) est ensuite sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge contenant de 2 % poids de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

[0070] L'essence est alors soumise à un hydrotraitement dans les conditions suivantes : VVH = 2 h⁻¹, P = 2,7 MPa, H₂/HC = 400 exprimé en litre d'hydrogène par litre de charge. La température des essais est de 300°C et 350°C. Les caractéristiques des effluents ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5:

Caractéristiques des essences après hydrodésulfuration (HDS) sur le catalyseur au nickel			
	Charge	Effluent obtenu après HDS à 300°C	Effluent obtenu après HDS à 350°C
S total (ppm)	1200	660	300
Oléfines (% vol.)	32	31	29
MON	78	78	78
RON	90	90	89
(RON + MON)/2	84	84	83,5
Perte d'octane		0	0,5
% d'HDS		45	75
% d'HDO		3	9

[0071] Le catalyseur à base de nickel permet donc de désulfurer l'essence sans consommation des oléfines. Cependant avec ce catalyseur, il est difficile d'atteindre des taux d'hydrodésulfuration élevés, sauf en travaillant à des températures significativement supérieures à 300°C, ce qui engendre une perte d'octane plus importante et impose

EP 1 031 622 A1

des contraintes au niveau du procédé.

[0072] Les résultats d'analyse de la nature et de la concentration des composés soufrés obtenus après hydrodésulfuration (HDS) sont reportés dans le tableau 6.

Tableau 6

Composés soufrés identifiés	Concentration de la charge (ppm)	Concentration de l'effluent 45 % HDS (ppm)	Concentration de l'effluent 75 % HDS (ppm)
Thiophène	235	132	147
Mercaptans	0	30	3
Méthylthiophènes	487	271	92
Thiacyclopentane	82	12	2
Méthylthiacyclopentane	40	5	1
C2 Thiophènes	227	202	47
diethylsulfure	11	0	0
C3 Thiophènes	26	8	8
C2 Thiacyclopentanes	46	0	0
C3 Thiacyclopentanes	46	0	0

[0073] On peut donc remarquer que sur ce type de catalyseur, les composés saturés de soufre sont convertis de façon significative.

Exemple 3 (comparatif): hydrodésulfuration avec un catalyseur cobalt-molybdène et un recycle de l'hydrogène.

[0074] L'essence dont les caractéristiques sont décrites au tableau 1 est soumise à une hydrodésulfuration sur un catalyseur d'hydrotraitement conventionnel en réacteur tubulaire isotherme. 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, sont placés dans le réacteur de hydrodésulfuration. 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 diméthylsulfure dans du n-heptane.

[0075] Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes :
 $VVH = 4 \text{ h}^{-1}$, $H_2/HC = 400 \text{ l/l}$, $P = 2,7 \text{ MPa}$. La pression partielle d' H_2S à l'entrée du réacteur de 0,023 MPa afin de simuler l' H_2S apporter par le recycle de l'hydrogène au niveau de l'unité. La température a été portée à 250°C puis 270°C. Les caractéristiques des effluents ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7:

Caractéristiques des essences après hydrodésulfuration avec le catalyseur à base de cobalt et de molybdène			
	Charge	Effluent obtenu après HDS à 250°C	Effluent obtenu après HDS à 270°C
S total (ppm)	1200	1100	953
Oléfines (% vol.)	32	19	12
MON	78	76	75
RON	90	84	81
(RON + MON)/2	84	80	78
Perte d'octane		4	6
% d'HDS		8	21
% d'HDO		41	63

[0076] Ces résultats montrent qu'en présence d' H_2S , il est difficile d'obtenir sur les catalyseur sulfures conventionnels un taux d'HDS élevé avec une perte en oléfines limitée. Ce type de catalyseur nécessite par conséquent l'utilisation d'hydrogène dépourvu d' H_2S pour conduire à de bonnes performances, ce qui peut dans certains cas alourdir le coût du procédé.

[0077] Le tableau 8 présente les résultats d'analyse de la nature et de la concentration des composés soufrés obtenus après hydrodésulfuration.

Tableau 8

Composés soufrés identifiés	Concentration de la charge (ppm)	Concentration de l'effluent 8 % HDS (ppm)	Concentration de l'effluent 20 % HDS (ppm)
Thiophène	235	10	0
Mercaptans	0	699	631
Méthylthiophènes	487	5	0
Thiacyclopentane	82	150	173
Méthylthiacyclopentane	40	85	60
C2 Thiophènes	227	18	0
diethylsulfure	11	0	0
C3 Thiophènes	26	0	0
C2 Thiacyclopentanes	46	98	53
C3 Thiacyclopentanes	46	35	36

Exemple 4 (selon l'invention) : Hydrodésulfuration avec un enchaînement de catalyseurs d'hydrogénation des composés insaturés puis de décomposition des composés saturés du soufre, et avec recycle d'hydrogène.

[0078] L'essence dont les caractéristiques sont décrites au tableau 1 est soumise à une hydrodésulfuration sur un enchaînement de catalyseurs en réacteur tubulaire isotherme. 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, et 50 ml du catalyseur obtenu selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 2 sont placés dans le réacteur d'hydrodésulfuration. Les catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3.4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2 % de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane.

[0079] Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : VVH = 1,33 h⁻¹ par rapport à l'ensemble du lit catalytique H₂/HC = 400 l/l, P = 2,7 MPa. La température de la zone catalytique comprenant le catalyseur HR306C® est de 250°C, la température de la zone catalytique contenant le catalyseur de l'exemple 2 est de 290°C. Afin de simuler l'H₂S apporté par le recycle de l'hydrogène, une quantité d'H₂S correspondant à une pression partielle de 0,023 MPa est injectée à l'entrée du réacteur.

[0080] Les caractéristiques de l'effluent ainsi obtenu sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9

Caractéristiques des essences après hydrodésulfuration avec l'enchaînement de catalyseurs		
	Charge	Effluent
S total (ppm)	1200	96
Oléfines (% vol.)	32	23
MON	78	77
RON	90	87
(RON + MON)/2	84	82
Perte d'octane		2.0
% d'HDS		92
% d'HDO		28

[0081] Ainsi avec l'enchaînement de catalyseurs, il est possible d'atteindre des taux d'hydrodésulfuration élevés, avec une consommation des oléfines limitée et une température de fonctionnement du catalyseur permettant de convertir les composés saturés du soufre plus basse que dans le cas où il est utilisé seul pour traiter l'essence de départ.

Exemple 5 (selon l'invention) : hydrodésulfuration avec un enchaînement de catalyseurs d'hydrogénation des composés insaturés et de décomposition des composés saturés du soufre, avec recycle de l'hydrogène.

[0082] L'essence dont les caractéristiques sont décrites au tableau 1 est soumise à une hydrodésulfuration sur un enchaînement de catalyseurs en réacteur tubulaire isotherme. 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, et 50 ml du catalyseur obtenu selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 2 sont placés dans le réacteur d'hydrodésulfuration. Les catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heu-

EP 1 031 622 A1

res sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2 % de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

[0083] Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : VVH = 1,33 h⁻¹ par rapport à l'ensemble du lit catalytique H₂/HC = 400 l/l, P = 2,7 MPa. La température de la zone catalytique comprenant le catalyseur HR306C® est de 230°C, la température de la zone catalytique contenant le catalyseur de l'exemple 2 est de 270°C. Afin de simuler l'H₂S apporté par le recycle de l'hydrogène, une quantité d'H₂S correspondant à une pression partielle de 0,023 MPa est injectée à l'entrée du réacteur.

[0084] Les caractéristiques de l'effluent ainsi obtenu sont présentées dans le tableau 10.

Tableau 10:

Caractéristiques des essences après hydrodésulfuration avec l'enchaînement de catalyseurs		
	Charge	Effluent
S total (ppm)	1200	240
Oléfines (% vol.)	32	26
MON	78	77,8
RON	90	88,6
(RON + MON)/2	84	83,2
Perte d'octane		0,8
% d'HDS		80
% d'HDO		19

[0085] Ainsi avec l'enchaînement de catalyseurs, il est possible d'atteindre des taux d'hydrodésulfuration élevés, avec une consommation des oléfines limitée et une température de fonctionnement du catalyseur permettant de convertir les composés saturés du soufre plus basse que dans le cas où il est utilisé seul.

Exemple 6 (comparatif) : hydrodésulfuration avec un enchaînement de catalyseurs d'hydrogénation des composés insaturés et de décomposition des composés saturés du soufre opérant à basse température, avec recycle de l'hydrogène.

[0086] L'essence dont les caractéristiques sont décrites au tableau 1 est soumise à une hydrodésulfuration sur un enchaînement de catalyseurs en réacteur tubulaire isotherme. 25 ml de catalyseur HR306C®, commercialisé par la société Procatalyse, et 50 ml du catalyseur obtenu selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 2 sont placés dans le réacteur d'hydrodésulfuration. Les catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2 % de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

[0087] Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : VVH = 1.33 h⁻¹ par rapport à l'ensemble du lit catalytique H₂/HC = 400 l/l, P = 2,7 MPa. La température de la zone catalytique comprenant le catalyseur HR306C® est de 230°C, la température de la zone catalytique contenant le catalyseur de l'exemple 2 est de 200°C. Afin de simuler l'H₂S apporté par le recycle de l'hydrogène, une quantité d'H₂S correspondant à une pression partielle de 0,023 MPa est injectée à l'entrée du réacteur.

[0088] Les caractéristiques de l'effluent ainsi obtenu sont présentées dans le tableau 11.

Tableau 11:

Caractéristiques des essences après hydrodésulfuration avec l'enchaînement de catalyseurs, le catalyseur servant à décomposer les composés saturés du soufre opérant à basse température		
	Charge	Effluent
S total (ppm)	1200	900
Oléfines (% vol.)	32	25
MON	78	77,5
RON	90	88
(RON + MON)/2	84	82,8
Perte d'octane		1,2
% d'HDS		25

EP 1 031 622 A1

Tableau 11: (suite)

Caractéristiques des essences après hydrodésulfuration avec l'enchaînement de catalyseurs, le catalyseur servant à décomposer les composés saturés du soufre opérant à basse température		
	Charge	Effluent
5	% d'HDO	22

10 **[0089]** Ainsi avec l'enchaînement de catalyseurs, mais avec une température d'opération du catalyseur décomposant les composés saturés du soufre de 200°C, il n'est pas possible d'atteindre des taux d'hydrodésulfuration élevés.

Revendications

15 **1.** Procédé de production d'essence à faible teneur en soufre caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux étapes :

- a) une étape d'hydrogénation des composés soufrés insaturés,
- b) une étape de décomposition des composés soufrés saturés.

20 **2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel une étape de prétraitement visant à hydrogéner les dioléfines de la charge est effectuée avant l'étape a.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la charge est constituée par l'ensemble de la coupe essence.

25 **4.** Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 3 dans lequel la charge est une essence de craquage catalytique.

30 **5.** Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 4 dans lequel l'étape a est effectuée par passage de la charge, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIb, au moins en partie sous forme sulfure.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est le nickel ou le cobalt, et l'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est le molybdène ou le tungstène.

35 **7.** Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'étape a est effectuée à une température comprise entre environ 210°C et environ 320°C, sous une pression généralement comprise entre environ 1 et environ 4 MPa, avec une vitesse spatiale du liquide comprise entre environ 1 et environ 10 h⁻¹, et un rapport H₂/HC compris entre environ 100 et environ 600 litres.

40 **8.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape b est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal de base choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tungstène.

45 **9.** Procédé selon la revendication 8 dans lequel la teneur en métal de base est comprise entre 1 et 60 % poids et ledit métal est sulfuré.

50 **10.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel l'étape b est effectuée à une température comprise entre environ 250°C et environ 350°C, une pression comprise entre environ 0,5 et environ 5 MPa, une vitesse spatiale du liquide comprise entre environ 0,5 et environ 10 h⁻¹ et un rapport H₂/HC entre environ 100 et environ 600 litres par litres.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 mis en oeuvre au moyen d'un seul réacteur contenant les catalyseurs nécessaires aux étapes a et b, réacteur de prétraitement de la charge non compris.

55 **12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 mis en oeuvre au moyen d'au moins deux réacteurs séparés, réacteur de prétraitement de la charge non compris, le premier réacteur contenant le catalyseur nécessaire à l'étape a et le deuxième au moins celui nécessaire à l'étape b.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 0200

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 755 995 A (MITSUBISHI OIL CO) 29 janvier 1997 (1997-01-29) * le document en entier *	1-12	C10G65/04
A	WO 97 03150 A (MEERN BV ENGELHARD DE ; REESINK BERNARD HENDRIK (NL)) 30 janvier 1997 (1997-01-30) * le document en entier *	1-12	
A	EP 0 870 817 A (AKZO NOBEL NV) 14 octobre 1998 (1998-10-14) * le document en entier *	1-12	
A	WO 94 22980 A (MOBIL OIL CORP) 13 octobre 1994 (1994-10-13) * le document en entier *	1-12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
LA HAYE	4 avril 2000	Michiels, P	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P/4002)

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

EP 00 40 0200

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.

04-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0755995 A	29-01-1997	JP 9040972 A	10-02-1997
		CA 2182060 A	27-01-1997
		KR 173063 B	20-03-1999
		SG 66319 A	20-07-1999
		US 5906730 A	25-05-1999
WO 9703150 A	30-01-1997	AT 184910 T	15-10-1999
		CA 2223651 A	30-01-1997
		DE 69604407 D	28-10-1999
		EP 0840772 A	13-05-1998
		JP 11508939 T	03-08-1999
EP 0870817 A	14-10-1998	JP 10310782 A	24-11-1998
WO 9422980 A	13-10-1994	US 5360532 A	01-11-1994
		AU 6354094 A	24-10-1994

EPO FORM P0460

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