

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 janvier 2014 (23.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/013154 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 25/05 (2006.01) C10G 61/06 (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051418

(22) Date de dépôt international :
18 juin 2013 (18.06.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1202028 17 juillet 2012 (17.07.2012) FR
1352290 14 mars 2013 (14.03.2013) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1
& 4 Avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison
(FR).

(72) Inventeurs : TOUZALIN, Olivier; 0014 Crs D'herbou-
ville, Appart 48B, F-69004 Lyon (FR). LEFLAIVE, Phil-
bert; 0011 All Francois Couperin, F-69780 Mions (FR).
ASTERIS, Diamantis; 48 Avenue Du Marechal Foch, F-
78400 Chatou (FR). LARGETEAU, Delphine; 5519 Fea-

gan Street, Houston, Texas 77007 (US). NOCCA, Jean-
Luc; 1714 Cottage Landing, Houston, TX 77077 (US).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD OF PETROL DESULPHURISATION

(54) Titre : PROCEDE DE DESULFURATION D'UNE ESSENCE

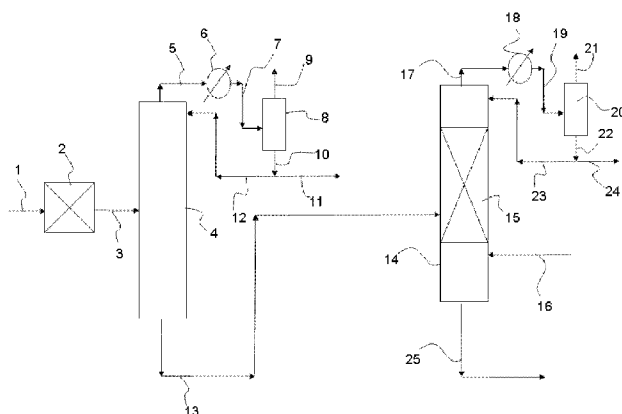


Fig. 1

(57) Abstract : The present invention relates to a process for treating petrol comprising diolefins, olefins and sulphur compounds in-
cluding mercaptans. The method comprises the following steps: a) a step of demercaptanization by adding at least one part of the
mercaptans to the olefins by bringing the petrol into contact with at least one first catalyst; b) a separation of the petrol resulting
from step a) into an intermediate cut of light petrol and an intermediate cut of heavy petrol c) a flow of hydrogen and at least the se-
cond intermediate cut of heavy petrol resulting from step b) are introduced into a catalytic distillation column comprising at least one
reaction zone including at least one second catalyst in the form of sulphur comprising a second support, at least one metal from
group VIII and one metal from group VIb, in order to break down the sulphur compounds into H₂S, d) at least one fraction of the fi-
nal light petrol comprising H₂S and one fraction of the sulphur-free heavy petrol are removed from the catalytic distillation column,
the final light petrol fraction being removed at a point located above the reaction zone and the sulphur-free heavy petrol fraction
being removed at a point below the reaction zone.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/013154 A1

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfinés, des oléfinés et des composés soufrés incluant des mercaptans. Le procédé comprend les étapes suivantes : a) on effectue une étape de démercaptisation par addition d'au moins une partie des mercaptans sur les oléfinés par mise en contact de l'essence avec au moins un premier catalyseur; b) on effectue une séparation de l'essence issue de l'étape a) en une coupe d'essence légère intermédiaire et une coupe d'essence lourde intermédiaire c) on introduit un flux d'hydrogène et au moins la seconde coupe d'essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) dans une colonne de distillation catalytique comprenant au moins une zone réactionnelle incluant au moins un second catalyseur sous forme sulfure comprenant un second support, au moins un métal du groupe VIII et un métal du groupe VIb, afin de réaliser la décomposition des composés soufrés en H_2S , d) on évacue de la colonne de distillation catalytique au moins une fraction d'essence légère finale comprenant de l' H_2S et une fraction d'essence lourde désulfurée, la fraction d'essence légère finale étant évacuée en un point situé au dessus de la zone réactionnelle et la fraction d'essence lourde désulfurée étant évacuée en un point situé en dessous de la zone réactionnelle.

PROCEDE DE DESULFURATION D'UNE ESSENCE

La présente invention concerne un procédé de désulfuration poussée d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans
5 tout en minimisant la consommation d'hydrogène et en préservant l'indice d'octane.

Etat de la technique

La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue faiblement leur concentration en oléfines mais de
10 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
15 (l'hydrodésulfuration) des essences et principalement des essences de FCC est donc d'une importance évidente pour l'atteinte des spécifications.

Le prétraitement par hydrotraitement (hydrodésulfuration) des charges envoyées au craquage catalytique conduit à des essences de FCC contenant typiquement moins de 100
20 ppm de soufre. Ces unités d'hydrotraitement opèrent cependant dans des conditions sévères de température et de pression, ce qui suppose une consommation importante d'hydrogène et un investissement élevé. De plus, la totalité de la charge doit être désulfurée, ce qui entraîne le traitement de volumes de charge très importants.

25 Il est donc nécessaire, afin de répondre aux spécifications en soufre, de post-traiter par hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) les essences de craquage catalytique. Lorsque ce post-traitement est réalisé dans des conditions classiques connues de l'homme du métier il est possible de réduire encore la teneur en soufre de l'essence. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane de
30 l'essence de FCC, en raison de la saturation d'oléfines au cours de l'hydrotraitement.

Le brevet US 4 131 537 enseigne l'intérêt 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.

- 5 Dans le brevet français FR 2 785 908, 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.

10

- Parmi les voies possibles pour produire des carburants à faible teneur en soufre, celle qui a été très largement retenue consiste à traiter spécifiquement les bases essences riches en soufre par des procédés d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène. Les procédés traditionnels désulfurent les essences de manière non sélective en hydrogénant une grande
- 15 partie des mono-oléfines, ce qui engendre une forte perte en indice d'octane et une forte consommation d'hydrogène. Les procédés les plus récents, tels que le procédé Prime G+ (marque commerciale), permettent de désulfurer les essences de craquage riches en oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte en indice d'octane. De tels procédés sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP
- 20 1077247 et EP 1174485.

- Comme enseigné dans la demande de brevet EP 1077247, il est avantageux de réaliser avant l'étape d'hydrotraitement une étape d'hydrogénation sélective de la charge à traiter. Cette première étape d'hydrogénation consiste essentiellement à hydrogéner sélectivement
- 25 les composés diéniques (dioléfines), à transformer par alourdissement les composés soufrés légers saturés (par augmentation de leur poids moléculaire) c'est-à-dire des composés soufrés dont le point d'ébullition est inférieur au point d'ébullition du thiophène, tels que le méthane-thiol, l'éthane-thiol, car cela permet de produire ensuite par simple distillation et sans perte d'octane une fraction essence légère désulfurée composée d'une
- 30 grande quantité d'oléfines.

L'étape d'hydrodésulfuration des essences de craquage qui contiennent des mono-oléfines, consiste à faire passer, sur un catalyseur de type sulfure de métal de transition, la charge à traiter mélangée à de l'hydrogène, afin de convertir les composés soufrés en sulfure

d'hydrogène (H_2S). Le mélange réactionnel est ensuite refroidi afin de condenser l'essence. La phase gazeuse contenant l'excès d'hydrogène et l' H_2S est séparée et l'essence désulfurée est récupérée.

Les composés soufrés résiduels généralement présents dans l'essence désulfurée peuvent être séparés en deux familles distinctes : les composés soufrés non hydrogénés présents dans la charge d'une part, et les composés soufrés formés dans le réacteur 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' H_2S formé dans le réacteur sur les mono-oléfines présentes dans la charge. Les mercaptans de formule chimique $R-SH$ où R est un groupement alkyle, sont également appelés mercaptans de recombinaison, et représentent généralement entre 20% poids et 80% poids du soufre résiduel dans les essences désulfurées.

L'étape d'hydrogénation sélective décrite dans la demande de brevet EP 1077247 est indispensable afin de prévenir la désactivation progressive du catalyseur d'hydrodésulfuration sélective, d'éviter un bouchage progressif du réacteur par la formation de gommes de polymérisation à la surface des catalyseurs ou dans le réacteur et d'éviter un encrassement trop rapide des échangeurs de chaleur. La saturation des dioléfines n'est généralement pas nécessaire pour l'utilisation finale de l'essence désulfurée. Cette étape d'hydrogénation sélective, indispensable uniquement pour le bon fonctionnement du procédé de la demande de brevet EP 1077247, présente l'inconvénient d'induire une consommation d'hydrogène superflue liée à la saturation des dioléfines de la charge. L'hydrogénation des dioléfines étant réalisée dans des conditions sévères, elle est généralement accompagnée d'une faible hydrogénation des oléfines qui augmente encore la consommation d'hydrogène et induit une perte d'octane. Enfin, outre l'hydrogène consommé, de l'hydrogène est également perdu en tête de la distillation située entre l'étape d'hydrogénation sélective et l'étape d'hydrodésulfuration sélective du procédé du brevet EP 1077247, dans la mesure où un excès d'hydrogène est généralement requis pour convertir la quasi-totalité des dioléfines dans la première étape.

On connaît également le brevet US 6,984,312 qui divulgue un procédé de traitement d'une essence légère de craquage catalytique (environ $C_5-175^\circ C$) contenant des oléfines, des dioléfines, des mercaptans et des composés organiques soufrés lourds. Le procédé met en œuvre une première étape de thioéthérification dans laquelle les mercaptans sont mis à

réagir avec les dioléfines de la charge en présence d'un catalyseur de thioétherification pour former des sulfures. L'essence ayant subi cette première étape est ensuite envoyée dans une colonne de distillation où elle est fractionnée en une fraction légère appauvrie en soufre et une fraction lourde contenant les sulfures formés dans la première étape ainsi que les
5 composés organiques soufrés lourds initialement présents dans l'essence à traiter. La fraction lourde est ensuite traitée en présence d'hydrogène et de naphta lourd craqué dans une zone de distillation réactive contenant un catalyseur d'hydrodésulfuration. Le naphta lourd craqué est recyclé dans la zone de distillation réactive de manière à ce que la colonne de distillation puisse être opérée à haute température tout en conservant une fraction liquide
10 dans le lit catalytique.

Le procédé décrit dans le brevet US 6,984,312 permet difficilement d'obtenir une fraction légère de l'essence qui réponde aux futures spécifications en soufre, c'est à dire dont la limite supérieure en soufre total dans l'essence est de 50 ppm (poids), voire 30 ou 10 ppm poids (sans post-traitement de cette fraction légère). En effet, l'élimination des mercaptans
15 se fait par addition sur les dioléfines de la charge avec un catalyseur de thioétherification à base de Nickel ou de Palladium. Or, ce type de catalyseur catalyse également l'hydrogénation sélective des dioléfines. Ainsi les deux réactions sont concurrentes sur les dioléfines et il en résulte une conversion limitée des mercaptans par thioétherification. L'essence légère produite en tête de la colonne distillation du procédé décrit dans le brevet
20 US 6,984,312 peut donc contenir une fraction importante de mercaptans légers présents dans la charge initiale. C'est pourquoi un post-traitement de la fraction légère par hydrodésulfuration est nécessaire afin de réduire encore la teneur en soufre de la fraction d'essence légère.

Le procédé décrit dans le brevet US 6,984,312 présente également l'inconvénient de ne
25 pouvoir traiter qu'une essence légère et non une essence totale. Il a en effet été mis en évidence qu'une essence totale (dont la gamme de température d'ébullition s'étend généralement entre 20°C et 230°C) ne peut être traitée efficacement dans un réacteur de thioétherification en raison des hautes teneurs en soufre qui est un poison des catalyseurs de thioétherification, notamment les catalyseurs au nickel (voir brevet US7,638,041) ou à
30 base de palladium (cf brevet US5,595,634).

Un but de l'invention est donc de proposer un procédé de production d'une essence, à partir d'un large spectre de type d'essence en terme d'intervalle de température d'ébullition, à

basse teneur en soufre, c'est à dire ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids et de préférence inférieure à 30 ppm ou 10 ppm poids, tout en limitant la consommation d'hydrogène et la perte d'indice d'octane

5 Résumé de l'invention

A cette fin, il est proposé un procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on effectue une étape de démercaptisation par addition d'au moins une partie des mercaptans sur les oléfines par mise en contact de l'essence avec au moins un premier catalyseur, à une température comprise entre 50 et 250 °C, à une pression comprise entre 0,4 et 5 MPa et une LVVH comprise entre 0,5 et 10 h⁻¹, le premier catalyseur étant sous forme sulfure et comprend un premier support, au moins un métal sélectionné dans le groupe VIII et au moins un métal sélectionné dans le groupe VIb du tableau périodique des éléments, le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné parmi le groupe VIII par rapport au poids total de catalyseur, est compris entre 1 et 30% et le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné dans le groupe VIb, est compris entre 1 et 30% par rapport au poids total de catalyseur;

b) on effectue dans une colonne de distillation un fractionnement de l'essence issue de l'étape a) en au moins une première coupe d'essence légère intermédiaire ayant une teneur en soufre total inférieure à celle de l'essence de départ et une seconde coupe essence lourde intermédiaire contenant la majeure partie des composés soufrés de départ;

c) on introduit un flux d'hydrogène et au moins la seconde coupe d'essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) dans une colonne de distillation catalytique comprenant au moins une zone réactionnelle incluant au moins un second catalyseur sous forme sulfure comprenant un second support, au moins un métal du groupe VIII et un métal du groupe VIb, les conditions dans la colonne de distillation catalytique étant choisies de sorte à mettre en contact en présence d'hydrogène l'essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) avec le second catalyseur afin de réaliser la décomposition des composés soufrés en H₂S,

d) on évacue de la colonne de distillation catalytique au moins une fraction d'essence légère finale comprenant de l'H₂S et une fraction d'essence lourde désulfurée, la fraction d'essence légère finale étant évacuée en un point situé au dessus de la zone réactionnelle et

la fraction d'essence lourde désulfurée étant évacuée en un point situé en dessous de la zone réactionnelle.

Le procédé selon l'invention met en œuvre une première étape a) dans laquelle les composés soufrés du type mercaptan (R-SH) sont transformés en composés soufrés plus lourds par réaction avec les oléfines présentes dans l'essence à traiter. Les réactions de démercaptisation selon l'invention se caractérisent par une élimination des mercaptans sur les oléfines:

- soit par addition directe sur la double liaison pour produire des sulfures au point d'ébullition plus élevé
- soit par une voie hydrogénolysante: l'hydrogène présent dans le réacteur va produire de l' H_2S par contact avec un mercaptan qui va s'ajouter directement sur la double liaison d'une oléfine pour former un mercaptan plus lourd, c'est à dire au point d'ébullition plus élevé. Cette voie est toutefois minoritaire dans les conditions préférées de la réaction.

Cette première étape d'alourdissement des mercaptans atteint de très hautes conversions (>90% et très souvent >95%) car les réactions de démercaptisation s'effectuent sélectivement sur les oléfines qui sont généralement présentes à des teneurs élevées. Les mercaptans les plus légers sont les plus réactifs dans cette étape a).

Par ailleurs, l' H_2S , s'il est présent dans la charge, est converti en mercaptan (qui lui même pourra être converti) par addition sur les oléfines grâce au catalyseur aux conditions sélectionnées. Cela permet d'éviter la présence d' H_2S dans les gaz de tête de l'étape b). qui contiennent très majoritairement l'hydrogène n'ayant pas réagi dans l'étape a), qu'il est intéressant de recycler dans l'étape a). Ce recyclage, rendu possible par l'absence d' H_2S dans ces gaz, permet de réduire encore plus la consommation d'hydrogène de l'étape a), ce qui est un avantage du procédé selon l'invention.

Les réactions de démercaptisation s'effectuent préférentiellement sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996),

au moins un métal du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support.

Avant mise en contact avec la charge à traiter, le catalyseur subit une étape de sulfuration.

Le catalyseur réalise les réactions de démercaptisation souhaitées uniquement sous sa
5 forme sulfure. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d'H₂S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS₂ et le Ni₃S₂.

Selon l'invention, le procédé comprend une étape b) de fractionnement de l'effluent issu de
10 l'étape a) de démercaptisation qui est réalisée dans une colonne de fractionnement (ou splitter). La colonne est configurée de manière à fractionner l'essence en au moins deux coupes à savoir: une coupe d'essence légère intermédiaire ayant une teneur en soufre total inférieure à celle de l'essence de départ et une coupe essence lourde intermédiaire contenant la majeure partie des composés soufrés de départ ainsi que les produits soufrés
15 générés à l'étape a). La colonne de distillation de l'étape b) peut aussi être configurée pour fonctionner comme un dépentaniseur ou un déhexaniseur. De manière préférée, le point de coupe de la colonne de distillation de l'étape b) est choisi de manière à éviter l'entraînement du thiophène dans la coupe essence légère intermédiaire. Les composés soufrés de point d'ébullition plus bas que celui du thiophène (i.e. 84°C) sont convertis dans l'étape a) de
20 démercaptisation et sont donc entraînés vers la coupe lourde intermédiaire, la combinaison des étapes a) et b) permet d'obtenir une coupe essence légère intermédiaire à très basse teneur en soufre.

La coupe essence légère intermédiaire présente généralement une teneur en soufre totale inférieur à 50 ppm poids, de préférence inférieur à 30 ppm voire inférieure à 10 ppm et
25 contient au moins l'ensemble des oléfines en C5, de préférence les composés en C5 et au moins 20% poids des oléfines en C6. La récupération d'une grande partie des oléfines de la charge dans la coupe essence légère intermédiaire permet d'améliorer significativement la sélectivité du procédé vis à vis de l'hydrogénation des oléfines et d'éviter les surconsommations d'hydrogène car les oléfines ne sont pas redirigés vers la section
30 d'hydrodésulfuration sélective et n'auront donc aucun risque d'être hydrogénées.

La coupe essence lourde intermédiaire contient généralement les hydrocarbures ayant par exemple une température d'ébullition supérieure à 84°C, les composés soufrés lourds (de la familles des thiophènes, sulfures, disulfures) initialement présents dans l'essence à traiter

ainsi que les composés soufrés essentiellement du type sulfures qui se sont formés au cours de l'étape a) par addition des mercaptans sur les oléfines.

Selon l'invention, le procédé comprend une étape c) d'hydrodésulfuration de la fraction
5 lourde issue de l'étape de fractionnement b). Ce traitement est réalisé dans une colonne de distillation dans laquelle est incorporée une zone réactionnelle catalytique, également appelée "colonne catalytique".

Cette étape c) consiste à désulfurer la charge de la colonne catalytique par contact avec de
10 l'hydrogène injecté dans la colonne et un catalyseur d'hydrodésulfuration.

La colonne de distillation est ainsi configurée pour travailler dans des conditions opératoires qui permettent de faire réagir les composés soufrés de la charge (mercaptans, sulfures et composés thiophéniques) avec l'hydrogène pour former de l'H₂S.

15 Simultanément à l'étape c) a lieu dans la colonne de distillation catalytique une étape d) où on effectue une séparation la charge constituée au moins de la seconde fraction lourde intermédiaire issue de l'étape de fractionnement b), éventuellement en mélange avec un flux de recyclage, en au moins deux fractions, à savoir une fraction d'essence légère finale désulfurée provenant de la décomposition des composés soufrés et une fraction lourde
20 désulfurée.

La coupe essence légère finale est récupérée en tête de la colonne catalytique avec l'H₂S produit par la désulfuration et l'hydrogène n'ayant pas réagi tandis que la fraction lourde désulfurée est généralement évacuée dans la partie inférieure voire au fond de colonne
25 catalytique.

Optionnellement une coupe essence désulfurée complémentaire peut être soutirée à l'aide d'un soutirage latéral en un point situé entre l'alimentation et le fond de la colonne.

La coupe essence légère finale accompagnée de l'H₂S et de l'hydrogène n'ayant pas réagi
30 dans la colonne catalytique est ensuite condensée afin de séparer les incondensables de la phase liquide. Une partie de cette coupe essence légère finale est soutirée pendant qu'une autre est recyclée vers la colonne en tant que reflux interne.

Optionnellement, le procédé selon l'invention comprend également une étape de recyclage de tout ou partie de la coupe d'essence lourde désulfurée dans la colonne de distillation catalytique. Lorsque ce recyclage optionnel est utilisé, un appoint et une purge du flux de recyclage peuvent également être mis en œuvre.

5

Selon un mode de réalisation dans lequel le recyclage de la coupe d'essence lourde désulfurée est totale et qu'il n'y a pas de soutirage complémentaire, le fractionnement opéré par la colonne catalytique ne sert qu'à permettre la recirculation de la coupe d'essence lourde désulfurée. Dans ce cas, la coupe essence légère finale soutirée en tête de la
10 colonne de distillation catalytique est constituée de la seconde coupe essence lourde intermédiaire issue de l'étape b). La coupe lourde désulfurée qui est soutirée en fond de la colonne est dans ce cas constituée d'une coupe d'hydrocarbures ajoutée grâce à un appoint et dont le point d'ébullition se situe dans une gamme de température plus élevée que la seconde coupe essence lourde intermédiaire issue de l'étape b). Cette coupe
15 d'hydrocarbure externe qui est ensuite recyclée en boucle dans la colonne de distillation catalytique sert à maintenir une phase liquide en fond de colonne catalytique afin d'opérer la colonne à plus haute température pour désulfurer les molécules soufrées les plus lourdes qui sont aussi les plus difficiles à convertir. Le fond de la colonne catalytique fonctionnant à
20 haute température est la zone du lit catalytique la plus sensible à la désactivation par dépôt de coke ou de gommes. Cette coupe plus lourde est de préférence de type paraffinique et sert de solvant pour laver le coke et les gommes qui se déposent en fond de colonne catalytique. Ce lavage est indispensable pour obtenir de très bons temps de cycle du lit catalytique. Ceci est d'autant plus vrai que la charge de la colonne catalytique possède une quantité importante de composés insaturés du type dioléfines.

25 Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux pour limiter la consommation d'hydrogène de l'étape a) car une étape d'hydrogénation des précurseurs de gommes et de coke (notamment les composés de type dioléfines) n'est plus nécessaire.

Selon un autre mode de réalisation dans lequel il n'y a pas de recyclage de la coupe
30 d'essence lourde désulfurée, la coupe d'essence lourde intermédiaire issue de l'étape de fractionnement b) est séparée en au moins deux coupes, chacune de ces coupes étant désulfurée. Dans cette configuration, les deux coupes récupérées en sortie de colonne catalytique sont directement valorisables pour le pool essence.

Selon un autre mode de réalisation la colonne de distillation catalytique est opérée de sorte à séparer la seconde coupe essence lourde intermédiaire issue de l'étape de fractionnement b) en au moins deux coupes désulfurées. Ce mode de réalisation met en œuvre par ailleurs
5 un appoint avec une coupe d'hydrocarbures lourds externe. Cet appoint en hydrocarbures est recyclée dans ladite colonne de distillation catalytique pour maintenir une phase liquide en fond de colonne catalytique. Dans ce cas, les deux coupes désulfurées issues de la seconde coupe essence lourde intermédiaire sont soutirées respectivement en tête (fraction légère finale) et à l'aide d'un soutirage latéral (coupe essence désulfurée complémentaire) et
10 la coupe lourde désulfurée qui est soutirée en fond constitue la coupe lourde recyclée. Dans le cadre de l'invention, il est également possible d'effectuer des recyclages partiels.

Un avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de désulfurer la fraction légère de l'essence issue de l'étape de fractionnement b) car la quasi-
15 totalité des composés soufrés du type mercaptan ont été transformés en composés de poids moléculaire plus élevé lors de l'étape a), de sorte qu'ils sont entraînés dans la fraction d'essence lourde. Cette coupe essence présente une basse teneur en soufre et un bon indice d'octane et ne nécessite pas de post-traitement.

20 Les réactions d'hydrogénation ne sont pas requises dans l'étape a). L'hydrogène, s'il est mis en œuvre, sert essentiellement à maintenir un état de surface hydrogénant du catalyseur de manière à assurer un haut rendement sur les réactions de démercaptisation. Le procédé selon l'invention n'est donc pas pénalisé par les basses pressions et implique une consommation réduite d'hydrogène, ce qui est un avantage du procédé selon l'invention.

25

Un autre avantage du procédé est que les deux premières étapes peuvent être réalisées à la même pression (à la perte de charge près) car l'étape a) ne requière que peu d'hydrogène, voire pas du tout, ce qui est aussi le cas de l'étape b). L'absence de nécessité de la réaction de dédiénisation lors de l'étape a) est également favorable en terme de consommation
30 d'hydrogène, car pas ou peu d'hydrogène est consommé lors de cette étape. Ce fonctionnement à iso-pression des étapes a) et b) permet de recycler le gaz de tête de la colonne de l'étape b) riche en hydrogène vers le réacteur de démercaptisation de l'étape a) lorsque le catalyseur de l'étape a) doit avoir un état de surface hydrogénant propre aux

hautes conversions de démercaptisation. Ce recyclage permet de réduire la consommation d'hydrogène de l'étape a) et permet d'éviter la perte de cet hydrogène vers le réseau de fuel gaz. Cet hydrogène ne contient normalement pas d'H₂S car celui-ci n'est pas produit par le catalyseur mis en oeuvre dans l'étape a) aux conditions sélectionnées. Cet H₂S peut même
5 être converti dans l'étape a) en cas de présence dans la charge.

Un avantage du procédé selon l'invention tient au fait que le catalyseur et les conditions opératoires utilisés lors de l'étape a) permettent, contrairement aux réacteurs de thioéthérification tels que décrit dans l'art antérieur de traiter une essence totale (i.e. C5-
10 220°C) avec une haute teneur en soufre. Traiter une coupe essence totale grâce à ce catalyseur est particulièrement avantageux pour maintenir une phase liquide dans l'étape c) lorsque des hautes conversions en désulfuration sont visées, c'est à dire lorsque la colonne catalytique fonctionne à haute température.

15 L'utilisation d'une colonne catalytique et non d'un réacteur d'hydrodésulfuration classique en lit fixe permet un rinçage continu de la zone catalytique par le reflux liquide à l'intérieur de la colonne. Ce rinçage de la zone catalytique permet de réduire le cokage du catalyseur et ainsi d'allonger le temps de cycle du catalyseur d'hydrodésulfuration de l'étape c). Ce rinçage de la zone catalytique permet aussi de laver les gommages qui peuvent se former par
20 polymérisation des dioléfines. La pression partielle en hydrogène est également réduite par rapport à une hydrodésulfuration classique en lit fixe, ce qui est favorable pour éviter les réactions parasites d'hydrogénation des oléfines qui génèrent à la fois une surconsommation d'hydrogène et une perte d'indice d'octane.

Un autre avantage en relation avec l'utilisation d'une colonne catalytique pour réaliser
25 l'hydrodésulfuration sélective tient au fait que le flux continu ascendant d'hydrogène permet un entraînement de l'H₂S produit par les réactions d'hydrodésulfuration et ainsi contribue à limiter la formation de mercaptans de recombinaison par addition du sulfure d'hydrogène sur les oléfines encore présentes.

30 **Description détaillée de l'invention**

La présente invention a pour objet un procédé de désulfuration d'une essence présentant une teneur en soufre limitée à partir d'une essence, préférentiellement issue d'une unité de craquage catalytique, de cokage ou de viscoréduction. L'essence peut être une essence de

craquage dite totale (C5-220°C) ou une essence dont le point d'ébullition final est inférieur ou égal à 210°C (essence légère).

Selon l'invention l'essence subit d'abord une étape a) de transformation des composés soufrés, essentiellement des mercaptans les plus légers de l'essence, sur les oléfines afin d'augmenter leur poids moléculaire. Le procédé comprend en outre une seconde étape b) qui consiste à faire passer toute ou partie de l'essence issue de l'étape a) dans une colonne de fractionnement appelée également "splitter".

Cet enchaînement permet d'obtenir une fraction légère dont la teneur en soufre a été abaissée sans diminution importante de la teneur en oléfines et ce même pour des taux de désulfuration élevés, et sans qu'il ne soit nécessaire de traiter cette essence légère au moyen d'une section d'hydrodésulfuration supplémentaire ou d'avoir recours à des procédés permettant de restaurer l'indice d'octane de l'essence.

Le procédé selon l'invention permet ainsi de fournir une fraction d'essence légère, qui peut être directement envoyée au pool essence, dont la teneur totale en soufre est inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 30 ppm, voire inférieure à 10 ppm, en fonction de la quantité de soufre initialement présent et de la nature chimique des composés soufrés.

Le procédé selon l'invention comprend également une étape c) d'hydrodésulfuration de la fraction lourde issue de l'étape de fractionnement b). Ce traitement est réalisé dans une colonne de distillation dans laquelle est incorporée une zone réactionnelle catalytique, également appelée "colonne catalytique".

Cette seconde étape consiste à désulfurer cette première fraction lourde par contact avec de l'hydrogène sur le lit catalytique.

La colonne de distillation catalytique est configurée pour travailler dans des conditions opératoires qui permettent simultanément :

- de faire réagir les composés soufrés de la charge (mercaptans, sulfures et composés thiophéniques) avec l'hydrogène pour former de l'H₂S
- de séparer la charge contenant au moins la coupe essence lourde intermédiaire issue de l'étape de fractionnement b) en au moins deux fractions, à savoir une coupe essence légère finale appauvrie en composés soufrés jusqu'à une très basse

teneur en soufre, et qui contient la majeure partie des oléfines et une coupe lourde désulfurée également à très basse teneur en soufre .

Dans le cadre de la présente demande, l'expression "colonne catalytique" désigne un
5 appareillage dans lequel la réaction catalytique et la séparation des produits a lieu au moins
simultanément. L'appareillage employé peut comprendre une colonne de distillation équipée
d'une section catalytique, dans lequel la réaction catalytique et la distillation ont lieu
simultanément. Il peut également s'agir d'une colonne de distillation en association avec au
moins un réacteur disposé à l'intérieur de ladite colonne et sur une paroi de celle-ci. Le
10 réacteur interne peut être opéré comme un réacteur en phase vapeur ou comme un réacteur
en phase liquide avec une circulation liquide/vapeur à co-courant ou contre courant.

La mise en œuvre d'une colonne de distillation catalytique a comme avantages, par rapport
à l'implémentation d'un réacteur lit fixe unique opéré en phase gaz, de permettre un rinçage
15 continu de la zone catalytique par le reflux liquide à l'intérieur de la colonne. Ce rinçage de la
zone catalytique permet de réduire le cokage du catalyseur et ainsi d'allonger le temps de
cycle du catalyseur d'hydrodésulfuration. La pression partielle en hydrogène est également
réduite par rapport à une hydrodésulfuration classique en lit fixe, ce qui est favorable pour
éviter les réactions parasites d'hydrogénation des oléfines qui génèrent à la fois une
20 surconsommation d'hydrogène et une perte d'indice d'octane. L'utilisation d'une colonne
catalytique permet également un contrôle de la réaction tout en favorisant un échange de la
chaleur dégagée; la chaleur de réaction peut être absorbée par la chaleur de vaporisation du
mélange.

25 L'essence à traiter

Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de 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 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à environ 250°C, de manière
30 plus préférée depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de
carbone jusqu'à environ 220°C.

Le procédé selon l'invention s'applique donc également à une coupe essence qui a été préalablement stabilisée, c'est-à-dire à une coupe essence dont on a enlevé les hydrocarbures ayant un nombre de carbones inférieur à 6 ou 5.

- 5 Le procédé selon l'invention peut aussi traiter une charge d'essence dite « légère » ayant un point d'ébullition final inférieur à ceux mentionnés précédemment, tel que par exemple inférieur ou égal à 210°C, inférieur ou égal à 180°C, inférieur ou égal à 160°C ou encore inférieur ou égal à 145°C.
- 10 La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée au FCC, de la présence ou non d'un prétraitement de la charge du 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
- 15 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.
- Par exemple, les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10
- 20 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à 120°C.
- Il est à noter que les composés soufrés présents dans l'essence peuvent également comprendre des composés soufrés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes,
- 25 les alkylthiophènes ou des benzothiophènes.

L'étape a) d'alourdissement des mercaptans avec les oléfines

- Cette étape consiste à transformer les composés soufrés légers de la famille des mercaptans, c'est-à-dire les composés qui à l'issue de l'étape b) de fractionnement se
- 30 trouveraient dans l'essence légère, en composés soufrés plus lourds qui sont entraînés dans la fraction d'essence lourde intermédiaire lors de l'étape b) de fractionnement.

Au cours de cette étape a) il se déroule une réaction de démercaptisation qui voit l'addition des mercaptans sur les oléfines de la charge en présence d'un catalyseur.

Typiquement les mercaptans qui peuvent réagir au cours de l'étape a) sont les suivants (liste non exhaustive): méthyl mercaptan, le mercaptan éthylique, n-propyl mercaptan, l'iso-propyl mercaptan, l'iso-butylmercaptan, le tert-butyl mercaptan, le n-butylmercaptan, le sec-butyl mercaptan, l'iso-amyle mercaptan, le n-amyle mercaptan, l' α -methylbutyl mercaptan, l' α -éthylpropyle mercaptan, le n-hexyle mercaptan, le 2-mercapto-hexane .

La réaction de démercaptisation s'effectue préférentiellement sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), au moins un métal du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. Le métal du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. Le métal du groupe VIb est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

Le support du catalyseur est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine pure. De manière préférée, on utilise un support présentant un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,4 et 1,4 cm³/g et préférentiellement compris entre 0,5 et 1,3 cm³/g. La surface spécifique du support est de préférence comprise entre 70 m²/g et 350 m²/g. Selon une variante préférée, le support est une alumine gamma cubique ou de l'alumine delta.

Le catalyseur mis en œuvre à l'étape a) comprend généralement:

- un support constitué d'alumine gamma ou delta de surface spécifique comprise entre 70 m²/g et 350 m²/g
- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIb comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur,
- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIII comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur,
- un taux de sulfuration des métaux constituant ledit catalyseur au moins égal à 60%,

- un rapport molaire entre le métal non noble du groupe VIII et le métal du groupe VIb est compris entre 0,6 et 3 mol/mol,

En particulier, il a été trouvé que les performances des catalyseurs sont améliorées lorsque le catalyseur présente les caractéristiques suivantes :

- un support constitué d'alumine gamma de surface spécifique comprise entre 180 m²/g et 270 m²/g
- la teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIb sous forme oxyde est comprise entre 4 et 20% poids par rapport au poids total de catalyseur, de préférence entre 6 et 18% poids;
- la teneur en métal du groupe VIII exprimée sous forme d'oxyde est comprise entre 3 et 15% poids et de préférence comprise entre 4% poids et 12% poids par rapport au poids total de catalyseur;
- le rapport molaire entre le métal non noble du groupe VIII et le métal du groupe VIb est compris entre 0,6 et 3 mol/mol et de manière préférée, entre 1 et 2,5 mol/mol,

Un mode de réalisation préféré de l'invention correspond à la mise en œuvre d'un catalyseur contenant une teneur en poids d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 4 et 12%, une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO₃) comprise entre 6% et 18% et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 1 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué uniquement d'alumine et le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 80%.

Le catalyseur selon l'invention peut être préparé au moyen de toute technique connue de l'homme du métier, et notamment par imprégnation des métaux des groupes VIII et VIb sur le support sélectionné.

Après introduction des métaux des groupes VIII et VIb, et éventuellement une mise en forme du catalyseur, celui-ci subit un traitement d'activation. Ce traitement a généralement pour but de transformer les précurseurs moléculaires des métaux en phase oxyde. Il s'agit dans ce cas d'un traitement oxydant mais un simple séchage du catalyseur peut également être effectué. Dans le cas d'un traitement oxydant, également appelé calcination, celui-ci est généralement mis en œuvre sous air ou sous oxygène dilué, et la température de traitement est généralement comprise entre 200°C et 550°C, de préférence entre 300°C et 500°C.

Après calcination, les métaux déposés sur le support se trouvent sous forme d'oxyde. Dans le cas du nickel et du molybdène, les métaux se trouvent principalement sous forme de MoO_3 et de NiO . Avant mise en contact avec la charge à traiter, les catalyseurs subissent une étape de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d' H_2S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS_2 et le Ni_3S_2 . La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l' H_2S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H_2S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure sont des précurseurs d' H_2S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. La température est ajustée afin que l' H_2S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur de démercaptisation à des températures comprises entre 200 et 600°C et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

L'étape a) peut être réalisée sans ajout d'hydrogène dans le réacteur, mais de manière préférée celui-ci est injecté avec la charge de manière à maintenir un état de surface hydrogénant du catalyseur propre aux hautes conversions en démercaptisation. Typiquement, l'étape a) fonctionne avec un rapport de débit H_2 /débit de charge compris entre 0 et 25 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge, de manière préférée entre 0 et 10 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge, de manière très préférée entre 0 et 5 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge, et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 2 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge.

La totalité de la charge est généralement injectée à l'entrée du réacteur. Toutefois, il peut être avantageux, dans certains cas d'injecter une fraction ou la totalité de la charge entre deux lits catalytiques consécutifs placés dans le réacteur. Ce mode de réalisation permet notamment de continuer à opérer le réacteur si l'entrée du réacteur se trouve bouchée par dépôts de polymères, de particules, ou de gommes présentes dans la charge.

L'essence à traiter est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C, et de préférence entre 80°C et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h^{-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 est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa et de préférence entre 0,6 et 2 MPa et de manière encore plus préférée entre 0,6 et 1 MPa.

5 A l'issue de l'étape a) l'essence traitée dans les conditions énoncées ci-dessus, présente une teneur en mercaptans réduite. Généralement, l'essence produite contient moins de 50 ppm poids de mercaptans, et de préférence moins de 10 ppm poids. Les composés soufrés légers dont la température d'ébullition est inférieure à celle du thiophène (84°C) sont généralement convertis à plus de 80%, voire à plus de 90%. Les oléfines ne sont pas ou alors très peu hydrogénées, ce qui permet de maintenir un bon indice d'octane en sortie de
10 l'étape a). Le taux d'hydrogénation des oléfines est en règle générale inférieur à 2%.

L'étape b) de séparation en une coupe essence légère intermédiaire et une coupe essence lourde intermédiaire

15 L'étape b) de séparation est réalisée de préférence au moyen d'une colonne de distillation classique appelée aussi "splitter". Cette colonne de fractionnement permet de séparer une fraction d'essence légère intermédiaire contenant une faible teneur en composés soufrés et une fraction d'essence lourde intermédiaire contenant de préférence la majeure partie des composés soufrés initialement présents dans l'essence initiale.

20 Cette colonne opère généralement à une pression comprise entre 0,1 et 2 MPa et de préférence entre 0,6 et 1 MPa. Il est à noter que cette pression peut être sensiblement la même (à la perte de charge près) que celle régnant dans le réacteur de l'étape a). Ce fonctionnement à iso-pression des étapes a) et b) permet de recycler le gaz de tête de la colonne de l'étape b) riche en hydrogène vers le réacteur de démercaptisation de l'étape a)

25 (lorsque le catalyseur de l'étape a) doit avoir un état de surface hydrogénant propre aux hautes conversions de démercaptisation). Ce recyclage permet de réduire la consommation d'hydrogène de l'étape a) et permet d'éviter la perte de cet hydrogène vers le réseau de fuel gas. Cet hydrogène ne contient normalement pas d'H₂S car celui-ci n'est pas produit par le catalyseur mis en œuvre dans l'étape a) aux conditions sélectionnées.

30 Le nombre de plateaux théoriques de cette colonne de séparation est généralement compris entre 10 et 100 et de préférence entre 20 et 60. Le taux de reflux, exprimé comme étant le rapport du débit liquide dans la colonne divisé par le débit de distillat exprimé en kg/h, est généralement inférieur à l'unité et de préférence inférieur à 0,8.

L'essence légère intermédiaire obtenue à l'issue de la séparation b) contient généralement au moins l'ensemble des oléfines en C5, de préférence les composés en C5 et au moins 20% des oléfines en C6. Le point de coupe de la colonne est souvent déterminé de manière à ce que le thiophène ne soit pas entraîné dans la coupe essence légère intermédiaire.

5 Ainsi, la coupe essence lourde intermédiaire possède un point initial intervalle de distillation situé aux alentours de 84°C. Ce point initial peut éventuellement être plus élevé suivant la teneur en soufre attendue dans la coupe essence légère intermédiaire et peut être d'environ 100°C voire jusqu'à 120°C.

De manière alternative, la colonne de distillation est configurée de manière à permettre un
10 soutirage latéral d'une coupe essence intermédiaire, c'est-à-dire une coupe essence dont les points d'ébullition est comprise entre le point d'ébullition final de l'essence légère intermédiaire et le point d'ébullition initial de l'essence lourde intermédiaire. Ladite essence intermédiaire peut ensuite être traitée par hydrodésulfuration dans un réacteur dédié et ensuite mélangée avec l'essence légère intermédiaire.

15

L'étape c) et d) d'hydrodésulfuration dans une colonne catalytique

La réaction de désulfuration de l'étape c) est une réaction d'hydrodésulfuration réalisée par passage de la charge, en présence d'hydrogène qui est injecté dans ladite colonne, sur au moins un catalyseur au moins en partie sous forme sulfure comprenant au moins un métal
20 du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIb et optionnellement du phosphore, à une température comprise entre 210°C et 350°C, de préférence entre 220°C et 320°C. La pression en tête de la colonne est généralement maintenue entre environ 0,1 et environ 4 MPa, de préférence entre 1 et 3 MPa. Le rapport débit H₂/débit de charge dans la colonne est compris entre 25 à 400 Nm³ par m³ de charge liquide et préférentiellement entre 40 et
25 100 Nm³ par m³ de charge liquide.

Le métal du groupe VIII est de préférence le cobalt ou le nickel, et le métal du groupe VIb est généralement le molybdène ou le tungstène. Des combinaisons telles que cobalt molybdène ou nickel molybdène sont préférées. La teneur en métal du groupe VIII, exprimée en oxyde, est généralement comprise entre 0,5 et 25% poids, préférentiellement
30 entre 1 et 10% poids par rapport au poids du catalyseur. La teneur en métal du groupe VIb, exprimée en oxyde, est généralement comprise entre 1,5 et 60% poids, préférentiellement entre 3 et 50% poids par rapport au poids de catalyseur.

De manière préférée, lorsque le catalyseur est de type cobalt-molybdène, la teneur en cobalt, exprimée en oxyde, est généralement comprise entre 0,5 et 15% poids, et de manière encore plus préférée entre 2 et 5% poids; la teneur en molybdène, exprimée en oxyde, est comprise entre 1,5 et 60% poids et de manière encore plus préférée entre 5 et 20% poids.

De manière préférée, lorsque le catalyseur est de type nickel-molybdène, la teneur en nickel, exprimée en oxyde, est généralement comprise entre 0,5 et 25% poids, et de manière encore plus préférée entre 5 et 25% poids; la teneur en molybdène, exprimée en oxyde, est comprise entre 1,5 et 30% poids et de manière encore plus préférée entre 3 et 20% poids.

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, et peut se trouver à l'origine sous forme d'extrudés de petit diamètre ou de sphères. Le catalyseur doit présenter dans la colonne une forme de structure adaptée pour la distillation catalytique afin d'agir à la fois comme un agent catalytique pour réaliser les réactions mais aussi comme un agent de transfert de matière afin d'avoir des étages de séparation disponibles le long du lit.

Pour minimiser l'hydrogénation des oléfines de la charge traitée, il est avantageux d'utiliser préférentiellement un catalyseur de type cobalt molybdène dans lequel la densité de molybdène, exprimée en % poids de MoO_3 par unité de surface est supérieure à 0,07 et de préférence supérieure à 0,12. Le catalyseur selon l'invention présente de préférence une surface spécifique inférieure à $250 \text{ m}^2/\text{g}$, de manière plus préférée inférieure à $230 \text{ m}^2/\text{g}$, et de manière très préférée inférieure à $190 \text{ m}^2/\text{g}$.

Si l'on souhaite obtenir une bonne conversion en hydrodésulfuration et à la fois en hydrogénation des oléfines (notamment en fond de colonne catalytique lorsque l'on utilise la recirculation d'une coupe d'essence lourde), il est avantageux d'utiliser préférentiellement un catalyseur de type nickel molybdène. Le catalyseur selon l'invention présente dans ce cas préférentiellement une surface spécifique comprise entre 70 et $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le dépôt des métaux sur le support est obtenu pour toutes méthodes connues de l'homme de l'art telles que par exemples l'imprégnation à sec, par excès d'une solution contenant les précurseurs de métaux. La dite solution est choisie de manière à pouvoir solubiliser les

précurseurs de métaux dans les concentrations désirées. Dans le cas de la synthèse d'un catalyseur CoMo, par exemple, le précurseur de molybdène peut être l'oxyde de molybdène, l'heptamolybdate d'ammonium. Pour le cobalt on peut citer par exemple le nitrate de cobalt, l'hydroxyde de cobalt, le carbonate de cobalt. Les précurseurs sont généralement dissous
5 en milieu permettant leur solubilisation dans les concentrations désirées. Celle-ci peut être donc selon les cas réalisée en milieu aqueux et/ou en milieu organique. Le phosphore pourra être rajouté sous forme d'acide phosphorique.

Dans le cadre de l'invention, il est possible de mettre en œuvre plus d'un lit catalytique dans
10 la zone réactionnelle, par exemple deux lits catalytiques distincts, séparés l'un de l'autre par un espace. Il est également possible dans certaines configurations que la colonne catalytique comporte plus d'un lit catalytique qui sont chargés de catalyseurs différents, notamment lorsque l'on souhaite utiliser une combinaison efficace des différentes propriétés des catalyseurs du type cobalt-molybdène et du type nickel-molybdène. Dans une autre
15 configuration du procédé selon l'invention, le lit catalytique de la colonne peut être situé uniquement au dessus de l'alimentation ou alors uniquement en dessous. De manière préférée, la colonne possède un ou plusieurs lits catalytiques couvrant au moins une partie à la fois de la zone située au-dessus de l'alimentation et de la zone située en-dessous de l'alimentation.

20 L'opération de la colonne catalytique induit la présence simultanée de vapeur et de liquide dans la zone réactionnelle. Une importante portion de la vapeur est constituée d'hydrogène, le reste étant constitué d'une partie de la charge vaporisée et de sulfure d'hydrogène.

Comme dans toute distillation, il existe un gradient de température dans le système de sorte
25 que l'extrémité inférieure de la colonne comprend les composés dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'extrémité supérieure de la colonne. La distillation permet de séparer les composés présents dans la charge par différence de température d'ébullition.

La chaleur de réaction éventuellement générée dans la colonne catalytique est évacuée par vaporisation du mélange sur le plateau de distillation concerné. Par conséquent, le profil
30 thermique de la colonne est très stable et les réactions catalytiques qui se font sur le lit ne perturbent pas son opération. De même, cette stabilité du profil thermique permet d'avoir des cinétiques réactionnelles stables puisqu'elles sont isothermes sur chaque étage de

séparation, les températures étant dépendantes uniquement de l'équilibre liquide-vapeur des étages de séparation et du contrôle de la pression de la colonne.

La colonne de distillation catalytique est configurée de manière à travailler dans des conditions opératoires qui permettent de séparer la charge constituée au moins de la seconde fraction lourde intermédiaire issue de l'étape de fractionnement b), en au moins deux fractions, à savoir une fraction d'essence légère finale désulfurée provenant de la décomposition des composés soufrés et une fraction lourde désulfurée.

La coupe essence légère finale est récupérée en tête de la colonne catalytique avec l' H_2S produit par la désulfuration et l'hydrogène n'ayant pas réagi tandis que la fraction lourde désulfurée est soutirée en fond de colonne catalytique.

Optionnellement une coupe essence désulfurée complémentaire peut être soutirée à l'aide d'un soutirage latéral en un point situé entre l'alimentation et le fond de la colonne.

De façon préférée, on refroidit la coupe d'essence légère finale accompagnée de l' H_2S produit par les réactions de désulfuration et de l'hydrogène n'ayant pas réagi jusqu'à une température généralement inférieure à $60^\circ C$ afin de condenser les hydrocarbures. Les phases gaz (contenant majoritairement l' H_2S produit et l'hydrogène n'ayant pas réagi), et la phase hydrocarbure liquide (c'est à dire la coupe essence légère finale valorisable), sont séparées dans un séparateur. Une partie de cette coupe essence légère finale est transférée au pool essence tandis qu'une autre est recyclée vers la colonne en tant que reflux interne. Le reflux interne est à la fois utile à la mise en œuvre de la distillation de la charge et permet aussi un lavage permanent du catalyseur. Le flux descendant du débit de liquide de la colonne permet de nettoyer le catalyseur du coke et des gommages qui peuvent se former à cause notamment de la présence de composés hautement insaturés, types dioléfiniques ou acétyléniques, dans la charge. Cela permet de diminuer la désactivation du catalyseur et par voie de conséquence d'assurer un temps de cycle important.

La phase gazeuse riche en H_2S et en hydrogène peut quant à elle être envoyée par exemple dans un absorbeur aux amines afin de purifier et récupérer l'hydrogène en vue de son recyclage dans le procédé.

Optionnellement, le procédé selon l'invention comprend également une étape de recyclage dans la colonne catalytique de tout ou partie de la coupe d'essence lourde désulfurée qui est

soutirée en fond de ladite colonne catalytique. Lorsque ce recyclage optionnel est utilisé, un appoint et une purge du flux de recyclage peuvent également être mis en œuvre.

De façon alternative, le flux de recyclage peut également comprendre une coupe d'hydrocarbures externe (amenée via l'appoint) dont le point d'ébullition initial est supérieur ou égal à celui de la coupe essence lourde intermédiaire. Cette coupe d'hydrocarbures externe est soutirée en fond de la colonne de distillation catalytique et recyclée en boucle dans ladite colonne.

Diverses configurations du procédé selon l'invention sont indiquées ci-dessous, la liste de ces configurations n'étant pas exhaustive.

Dans une première configuration, la charge entrant dans l'étape c) qui est constituée de la coupe essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) est fractionnée en au moins deux coupes essences. Dans ce cas de figure, la coupe essence légère finale et la coupe lourde désulfurée issues de l'étape c) et d) sont directement valorisables pour le pool essence. Cette configuration est de préférence utilisée lorsque la coupe essence injectée dans l'étape a) en entrée de l'ensemble de l'enchaînement est une essence totale, c'est à dire dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ les points d'ébullition des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à environ 250°C, ou de manière préférée depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à environ 220°C, ou de manière plus préférée depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à environ 220°C. Elle peut néanmoins être également mise en œuvre avec une essence légère, c'est à dire avec un point final d'ébullition inférieur à 210°C.

Dans cette configuration, le lit catalytique est composé de manière préférée d'un seul lit de catalyseur type cobalt molybdène.

La coupe essence légère finale récupérée en tête et la coupe lourde désulfurée récupérée en fond sont des coupes essence désulfurées jusqu'à une très basse teneur en soufre, c'est à dire ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids et de préférence inférieure à 30 ppm ou 10 ppm poids. La coupe essence légère finale est généralement une coupe dont la gamme des points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ le point initial de la charge de la colonne catalytique généralement compris entre 80°C-120°C, jusqu'à environ 145°C, ou de manière préférée jusqu'à environ 160°C, ou de manière plus préférée jusqu'à environ

180°C. La coupe lourde désulfurée est généralement une coupe dont la gamme des points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ le point final de la coupe essence légère finale jusqu'à environ le point final de la charge de la colonne catalytique, généralement compris entre 220°C et 250°C. Les deux coupes récupérées en sortie de colonne catalytique
5 peuvent être ensuite mélangées puis envoyées vers un stripeur afin d'éliminer les dernières traces d'H₂S solubilisées pour être finalement destinées au pool essence.

Dans une deuxième configuration, la charge de l'étape c) comprend la coupe essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) et un recyclage de tout ou partie d'une coupe lourde
10 désulfurée récupérée en fond de colonne catalytique. Cette configuration est particulièrement utilisée lorsque la coupe essence injectée dans l'étape a) en entrée de l'ensemble de l'enchaînement est une essence légère ayant un point d'ébullition final inférieur à 220°C, tel que par exemple inférieur ou égal à 210°C, inférieur ou égal à 180°C, inférieur ou égal à 160°C ou encore inférieur ou égal à 145°C.

15 Cependant lorsque la coupe d'essence lourde intermédiaire récupérée en fond de colonne de distillation de l'étape b) présente un point d'ébullition final d'environ 180°C, il est souhaitable d'utiliser un appoint d'une coupe d'essence lourde externe en tant que recyclage afin de maintenir une phase liquide dans la colonne catalytique aux conditions opératoires sélectionnées. Ce recyclage permet aussi d'augmenter le débit de lavage du catalyseur en
20 fond, ce qui est favorable lorsque la charge de l'étape d'hydrodésulfuration contient des précurseurs de coke et de gommes.

De manière préférée, un simple appoint de la coupe lourde est effectué dans le flux de recyclage et ladite coupe lourde est recyclée en boucle dans la colonne. Cette coupe d'essence de recyclage externe présente typiquement un intervalle de distillation allant du
25 point final de la charge à traiter, c'est à dire situé dans une gamme allant de 145°C à environ 210°C pour cette configuration, jusqu'à une température comprise entre environ 180°C et 240°C. Cette coupe d'essence de recyclage externe peut être par exemple une coupe essence lourde craquée désulfurée. La coupe lourde de recyclage externe doit contenir une faible teneur en composés insaturés afin d'être employé comme solvant pour un lavage
30 optimal du catalyseur.

Dans cette configuration, la colonne catalytique contiendra préférentiellement deux lits catalytiques situés respectivement au-dessus et en-dessous de l'alimentation. Préférentiellement, on chargera en fond de colonne catalytique un catalyseur ayant des

propriétés à la fois d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation. Un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIb sous forme sulfure, où de manière préférée le métal du groupe VIII est le nickel et le métal du groupe VIb est le molybdène. Le catalyseur situé dans la zone supérieure est en revanche préférentiellement un catalyseur de type cobalt molybdène.

Dans une troisième configuration, trois coupes différentes sont soutirées de la colonne catalytique :

- une coupe d'essence légère finale désulfurée soutirée en tête de colonne et valorisable vers le pool essence;
- une coupe lourde désulfurée soutirée en fond de colonne dont l'essentiel sera recyclée dans la colonne de distillation catalytique;
- et une coupe essence désulfurée complémentaire soutirée en un point situé entre le soutirage de l'essence légère finale désulfurée et le soutirage en fond de colonne. De manière préférée, cette coupe est soutirée en un point situé entre l'alimentation de la colonne et le soutirage en fond de colonne.

Cette configuration est mise en œuvre de préférence lorsque la coupe essence injectée dans l'étape a) en entrée de l'ensemble de l'enchaînement est une essence totale, c'est à dire dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à environ 250°C, ou de manière préférée depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à environ 220°C, ou de manière plus préférée depuis environ les points d'ébullition des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à environ 220°C. Cette configuration est également préférée lorsque la colonne catalytique doit fonctionner à de très hautes conversions (désulfuration poussée), donc à haute température, notamment lorsque le point final de la coupe traitée dans le procédé selon l'invention est particulièrement élevé et que la charge contient donc des composés soufrés lourds, type thiophéniques voire benzothiophéniques, difficiles à désulfurer.

Le recyclage de la coupe lourde dans la colonne catalytique permet malgré la haute température de maintenir une phase liquide dans la colonne et permet aussi d'augmenter le débit de lavage du catalyseur en fond. En effet un fonctionnement à plus haute température

favorise la formation de coke et de gommages par polymérisation des dioléfinés de la charge, en particulier en fond de colonne où les températures sont les plus élevées.

De manière préférée, on ajoute en outre un appoint d'une coupe d'hydrocarbures externe dans la boucle de recyclage. Cette coupe lourde externe possède typiquement un intervalle
5 de distillation allant de 220°C à 270°C, de manière préférée allant de 220°C à 250°C. Cette coupe lourde est généralement une coupe lourde craquée issue du fractionnement du FCC tel qu'une LCO (Light Cycle Oil, c'est-à-dire une coupe issue du craquage catalytique et bouillant dans un intervalle de température supérieur à celui de l'essence) ou une coupe kérozène ou une coupe gazole de distillation directe (straight-run gazole).

10 Dans cette configuration, la colonne catalytique contiendra préférentiellement deux lits catalytiques situés respectivement au-dessus et en-dessous de l'alimentation. Le catalyseur de la zone catalytique située en fond de colonne catalytique sera préférentiellement un catalyseur de type nickel molybdène. Le catalyseur situé dans la zone supérieure est préférentiellement un catalyseur de type cobalt molybdène permettant une bonne sélectivité
15 des réactions d'hydrodésulfuration par rapport à celles d'hydrogénation des oléfines afin de maintenir l'indice d'octane de la charge traitée.

La coupe essence légère finale récupérée en tête et la coupe essence désulfurée complémentaire récupérée par le soutirage latéral sont des coupes essence désulfurées ayant une basse teneur en soufre, c'est à dire ayant une teneur en soufre inférieure à 50
20 ppm poids et de préférence inférieure à 30 ppm ou 10 ppm poids. La coupe essence légère finale est généralement une coupe dont la gamme des points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ le point initial de la charge traitée dans la colonne catalytique (généralement compris entre 80°C et 120°C), jusqu'à environ une température supérieure à 145°C, ou de manière préférée jusqu'à environ une température supérieure à 160°C, ou de
25 manière plus préférée jusqu'à environ 180°C. La coupe essence désulfurée complémentaire est généralement une coupe dont la gamme des points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ le point final de la coupe essence légère finale jusqu'à environ le point final de la seconde coupe essence lourde intermédiaire issue de l'étape b), c'est à dire jusqu'à environ une température comprise entre 210°C et 230°C. Les deux coupes essences
30 récupérées en sortie de colonne catalytique (essence légère finale et essence désulfurée complémentaire) peuvent être ensuite mélangées puis envoyées vers un stripeur afin d'éliminer les dernières traces d'H₂S solubilisées pour être finalement stockées au pool essence.

Brève description des figures

Ces aspects ainsi que d'autres aspects de l'invention seront clarifiés dans la description détaillée de modes de réalisation particuliers de l'invention, référence étant faite aux dessins
5 des figures, dans lesquelles :

- la figure 1 montre un premier schéma du procédé selon l'invention;
- la figure 2 montre un second schéma du procédé selon l'invention;
- la figure 3 montre un troisième schéma du procédé selon l'invention;
- la figure 4 montre un quatrième schéma du procédé selon l'invention.

Généralement, les éléments semblables sont dénotés par des références identiques dans les figures.

La figure 1 montre un premier schéma du procédé selon l'invention pour le traitement d'une
15 charge essence comprenant notamment des oléfines, des dioléfines et des composés soufrés du type mercaptans et de la famille des thiophéniques en vue de fournir plusieurs fractions de l'essence ayant une teneur en soufre total inférieure à 50 ppm poids, de préférence inférieure à 30 ppm poids, voire inférieure à 10 ppm poids.

Selon le procédé, la charge essence à traiter est envoyée éventuellement avec un appoint
20 d'hydrogène dans un réacteur de démercaptisation 2 grâce à une ligne d'alimentation 1.

Le réacteur 2 comprend une section catalytique pourvue d'un lit catalytique spécifiquement choisi afin de réaliser l'addition sélective des mercaptans sur les oléfines en vue d'augmenter leur poids moléculaire.

Le réacteur est de préférence un réacteur à lit catalytique fixe qui opère dans un système
25 triphasique ou diphasique et dont une des phases (le catalyseur) est solide.

Les réactions de démercaptisation sont généralement conduites à une température comprise entre 50 et 250°C, à une pression comprise entre 0,6 et 2 MPa et une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 h⁻¹ et 10 h⁻¹.

L'effluent issue de l'étape a) de démercaptisation est ensuite envoyée dans une colonne de fractionnement 4 également appelée "splitter" grâce à la conduite 3. La colonne de fractionnement 4 est configurée et opérée de manière à séparer une coupe essence légère

intermédiaire contenant une faible fraction du soufre et une coupe essence lourde intermédiaire contenant la majeure partie du soufre initialement présent dans l'essence à traiter. Cette colonne opère généralement à une pression comprise entre 0,1 et 2 MPa et de préférence entre 0,6 et 1 MPa. Le nombre de plateaux théoriques de cette colonne de fractionnement est généralement compris entre 10 et 100, et de préférence entre 20 et 60. Le taux de reflux, exprimé comme étant le rapport du trafic liquide dans la colonne divisé par le débit de distillat exprimé en kg/h, est généralement inférieur à 1 et de préférence inférieur à 0,8. L'essence légère intermédiaire obtenue à l'issue de la séparation contient généralement au moins l'ensemble des oléfines en C5, de préférence les composés en C5 et au moins 20% des oléfines en C6. Généralement, cette fraction légère présente une très faible teneur en soufre, c'est à dire inférieure à 50ppm poids de préférence inférieure à 30 ppm poids, voire inférieure à 10 ppm poids. Il n'est pas nécessaire de post-traiter la coupe légère avant de l'utiliser comme base essence.

Comme montré sur la figure 1, la coupe essence légère intermédiaire extraite de la tête de la colonne de fractionnement par la ligne 5 est refroidie au travers d'un échangeur 6 puis transférée dans un séparateur gaz/liquide 9. Un effluent gaz contenant les composés incondensables, principalement l'hydrogène, est soutiré en tête du séparateur par la conduite 9 tandis que la fraction liquide d'essence est soutirée en fond par la ligne 10 dont une partie sert à alimenter le pool essence (via la conduite 11) et une autre partie correspond au reflux de la distillation.

La coupe essence lourde intermédiaire qui est soutirée en fond de la colonne de fractionnement 4 et qui contient la majeure partie des produits soufrés incluant ceux générés au cours de l'étape a) de démercaptisation sert de charge pour la troisième étape du procédé selon l'invention.

En référence à la figure 1, la coupe essence lourde intermédiaire est envoyée par la ligne 13 dans une colonne de distillation catalytique 14 munie d'une section réactionnelle comportant au moins un lit catalytique. Le catalyseur est choisi selon l'invention pour ses capacités à décomposer les composés soufrés en H_2S en présence d'hydrogène de façon sélective par rapport à l'hydrogénation des oléfines afin de maintenir l'indice d'octane de la charge. Le catalyseur d'hydrodésulfuration est mis en œuvre sous sa forme sulfurée et comprend un support poreux, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIb. De manière préférée, le catalyseur mis en œuvre dans le procédé selon l'invention dans sa configuration correspondant à la figure 1 est de type cobalt molybdène.

Afin de réaliser la conversion catalytique des composés soufrés, de l'hydrogène est apporté par la ligne 16.

La colonne de distillation catalytique 14 est configurée de sorte à réaliser un fractionnement de ladite essence lourde intermédiaire en au moins deux fractions, à savoir une coupe
5 essence lourde finale désulfurée et une coupe essence légère finale désulfurée. Les deux coupes essence légère finale désulfurée et essence lourde finale désulfurée peuvent être ensuite envoyées vers un stripeur afin d'éliminer les dernières traces d'H₂S solubilisées (non représenté).

Comme montré dans la figure 1, l'essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) est mise
10 en contact dans la section réactionnelle 15 avec de l'hydrogène, apporté par la conduite 16, et un catalyseur d'hydrodésulfuration afin de réaliser la conversion des composés soufrés en H₂S. De façon concomitante à la réaction de conversion, a lieu un fractionnement de l'essence lourde intermédiaire produisant une coupe d'essence légère finale comprenant de l'H₂S résultant de la décomposition des composés soufrés. L'essence légère finale est
15 soutirée en tête de la colonne de distillation par la conduite 17.

L'essence légère finale distillant en tête de colonne accompagnée de l'H₂S formé suite aux réactions de désulfuration et de l'hydrogène n'ayant pas réagi dans la colonne est ensuite refroidie au moyen d'un échangeur de chaleur 18 puis envoyée par la conduite 19 dans un séparateur gaz/liquide 20 où sont séparés un effluent gazeux comprenant essentiellement
20 de l'hydrogène et de l'H₂S (via la conduite 21) et une essence liquide désulfurée. L'essence liquide désulfurée est alors divisée en deux fractions dont une fraction est recyclée dans la colonne de distillation 14 afin d'assurer un reflux et une autre fraction qui peut être utilisée dans un pool essence après éventuellement passage par un stripeur d'H₂S. Les gaz de tête quant à eux peuvent être envoyés vers une unité d'absorption aux amines afin de séparer
25 l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré pour purifier l'hydrogène en vue d'un éventuel recyclage.

Le procédé selon l'invention tel que présenté dans la figure 1 concerne essentiellement le traitement d'une coupe essence totale.

Un second mode de réalisation du procédé selon l'invention est montré à la figure 2. Ce
30 mode de réalisation diffère essentiellement du premier mode par le fait qu'il existe un flux de recyclage de la coupe de fond de colonne catalytique vers l'alimentation de ladite colonne. En référence à la figure 2, une fraction de l'effluent soutiré par la conduite 25 est mélangée à l'essence lourde intermédiaire via la conduite 26 et ainsi recyclée dans la colonne de

distillation catalytique. Un appoint d'une coupe lourde externe est effectué via la ligne 27 dans ce flux de recyclage. Une purge 29 est prévue sur ce circuit. Le recyclage de la coupe lourde en entrée de colonne catalytique permet malgré la haute température de fond de colonne de maintenir une phase liquide dans la colonne et permet aussi d'augmenter le débit de lavage du catalyseur en fond. Ce lavage des gommages et du coke formé à cause de la présence de composés hautement insaturés dans la coupe essence lourde intermédiaire permet d'assurer un bon temps de cycle à haute conversion pour les catalyseurs utilisés. La colonne catalytique contiendra préférentiellement deux lits catalytiques situés respectivement au-dessus et en-dessous de l'alimentation. Le catalyseur de la zone catalytique située en fond de colonne catalytique sera préférentiellement un catalyseur de type nickel-molybdène. Le catalyseur situé dans la zone supérieure est préférentiellement un catalyseur de type cobalt molybdène.

Un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention est montré à la figure 3. Ce mode de réalisation diffère essentiellement du deuxième mode par le fait qu'il existe un soutirage d'une fraction d'essence lourde désulfurée complémentaire via la conduite 28 en un point situé entre l'alimentation et le fond de ladite colonne.

Un quatrième mode de réalisation du procédé est représenté à la figure 4. Ce mode de réalisation reprend les caractéristiques du mode de réalisation de la figure 1 et ajoute à l'étape b) de fractionnement dans la colonne de distillation 4 un soutirage latéral d'une coupe essence dont la gamme de température d'ébullition s'étend dans l'intervalle compris entre le point d'ébullition final de l'essence légère intermédiaire et le point d'ébullition initial de l'essence lourde intermédiaire. En référence à la figure 4, une coupe essence est soutirée latéralement de la colonne de distillation 4 par la ligne 25. Le point de soutirage par la ligne 25 est disposé dans la colonne à un niveau entre le soutirage en tête par la conduite 5 et le soutirage en fond de colonne. De préférence le soutirage est effectué au-dessus du niveau d'introduction de la charge par la ligne 3 dans la colonne 4. Cette coupe essence est envoyée dans une unité d'hydrosulfuration 26 dédiée, afin de convertir, en présence d'hydrogène, notamment les mercaptans et les composés de type thiophéniques présents dans ladite coupe en H_2S . L'unité 26 est composée d'une enceinte comportant au moins un lit de catalyseur d'hydrosulfuration.

De façon préférée, le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un support, au moins un métal du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et au moins un métal du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996). De préférence, le catalyseur présente une densité en métaux du groupe VIb par unité de surface du support comprise (bornes incluses) entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $18 \cdot 10^{-4}$ g d'oxydes de métaux du groupe VIb par m^2 de support, de préférence comprise (bornes incluses) entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $16 \cdot 10^{-4}$ g d'oxydes de métaux du groupe VIb par m^2 de support, de manière encore plus préférée comprise (bornes incluses) entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $14 \cdot 10^{-4}$ g d'oxydes de métaux du groupe VIb par m^2 de support, de manière très préférée comprise (bornes incluses) entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $13 \cdot 10^{-4}$ g d'oxydes de métaux du groupe VIb par m^2 de support.

La teneur, exprimée par rapport au poids total de catalyseur, en métaux du groupe VIb est de préférence comprise (bornes incluses) entre 1 et 20% poids d'oxydes de métaux du groupe VIb, de manière plus préférée (bornes incluses) entre 1,5 et 18% poids d'oxydes de métaux du groupe VIb, de manière très préférée (bornes incluses) entre 2 et 15 % poids d'oxydes de métaux du groupe VIb, de manière encore plus préférée (bornes incluses) entre 2,5 et 12 % poids d'oxydes de métaux du groupe VIb. De préférence le métal du groupe VIb est le molybdène ou le tungstène ou un mélange de ces deux métaux, 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.

La teneur, exprimée par rapport au poids total de catalyseur, en métaux du groupe VIII du catalyseur selon l'invention est de préférence comprise (bornes incluses) entre 0,1 et 20% poids d'oxydes de métaux du groupe VIII, de préférence comprise (bornes incluses) entre 0,2 et 10% poids d'oxydes de métaux du groupe VIII et de manière plus préférée comprise (bornes incluses) entre 0,3 et 5 % poids d'oxydes de métaux du groupe VIII. De préférence, le métal du groupe VIII est le cobalt ou le nickel ou un mélange de ces deux métaux, 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.

Le rapport molaire métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VIb est généralement compris (bornes incluses) entre 0,1 et 0,8, de préférence (bornes incluses) entre 0,2 et 0,6, de manière encore plus préférée (bornes incluses) entre 0,3 et 0,5.

Le catalyseur d'hydrodésulfuration peut comprend en outre du phosphore. La teneur en phosphore est de préférence comprise (bornes incluses) entre 0,1 et 10% poids de P_2O_5 , de manière plus préférée (bornes incluses) entre 0,2 et 5% poids de P_2O_5 , de manière très préférée (bornes incluses) entre 0,3 et 4% poids de P_2O_5 , de manière encore plus préférée (bornes incluses) entre 0,35 et 3% poids de P_2O_5 , par rapport au poids total du catalyseur.

Lorsque le phosphore est présent, le rapport molaire phosphore sur le métal du groupe VIb est généralement supérieur ou égal à 0,25, de préférence supérieur ou égal à 0,27, de manière plus préférée compris (bornes incluses) entre 0,27 et 2, de manière encore plus préférée compris (bornes incluses) entre 0,35 et 1,40, de manière très préférée compris (bornes incluses) entre 0,45 et 1,10, de manière encore plus préférée compris (bornes incluses) entre 0,45 et 1,0, voire compris (bornes incluses) entre 0,50 et 0,95.

Le support du catalyseur est un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par: la silice, la famille des alumines de transition et les silices alumine, de manière très préférée, le support est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids, de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il peut éventuellement être constitué uniquement d'une alumine de transition.

La surface spécifique du support utilisé pour la préparation du catalyseur, avant incorporation des métaux des groupes VIb et VIII et éventuellement mise en forme et traitement thermique, est généralement inférieure à 200 m^2/g , de manière préférée inférieure à 170 m^2/g , de manière encore plus préférée inférieure à 150 m^2/g , de manière très préférée inférieure à 135 m^2/g , voire inférieure à 100 m^2/g et voire même inférieure à 85 m^2/g . Le support peut être préparé en utilisant tout précurseur, toute méthode de préparation et tout outil de mise en forme connu de l'homme de métier.

Exemples

Dans un réacteur lit fixe à écoulement descendant sont chargées 1000 cc d'un catalyseur NiMo 8/8 sur support aluminate de nickel sous forme de sphères de 2-4 mm. Celui-ci est sulfuré dans un premier temps par injection pendant 4h à $VVH = 2h^{-1}$, à 350°C et 2,5 MPa d'une charge d'heptane contenant 4% de DMDS sous un débit d'hydrogène à 500 N

litres/litres. A ces conditions, le DMDS se décompose en H_2S et permet la sulfuration du catalyseur.

La charge utilisée pour l'essai est une essence de FCC dont le point d'ébullition initial PI = 2 °C et le point final d'ébullition PF = 208 °C.

5 Les conditions opératoires sont les suivantes:

- P = 1,0 MPa
- T = 100 °C
- VVH = $3h^{-1}$
- $H_2/HC = 2$ N litres/litres

10 Une analyse par spéciation des composés soufrés nous donne:

Composés	Charge (ppm)	Effluent (ppm)
RSH C1-C3	83	2
Soufre hors RSH C1-C3	857	938
Total	940	940

On constate que l'on atteint dans ces conditions une conversion de 97,6% sur les mercaptans allant du C1 au C3. Ces mercaptans sont les composés soufrés les plus susceptibles de se retrouver dans la fraction légère de l'essence après distillation.

15

L'analyse par chromatographie de la charge et de l'effluent donne les résultats suivants pour les familles d'hydrocarbures:

Composés	Charge	Effluent
Paraffines (%)	29,0	28,9
Oléfines (%)	50,0	49,8
Naphtènes (%)	8,8	8,9
Aromatiques (%)	12,2	12,2
Dioléfines en C5 (%)	0,31	0,26
MAV (mg/g)	12,1	11,6

20

On constate que les oléfines n'ont quasiment pas été hydrogénées entre l'entrée et la sortie du réacteur. L'indice d'octane n'a donc pas été dégradé.

De plus, la méthode chromatographique utilisée permet d'identifier les dioléfinés en C5, qui sortent parmi la famille des oléfinés. Ces dioléfinés sont: l'isoprène, le 1,3-cis-pentadiène et le 1,3-trans-pentadiène. Leur conversion est d'environ 17% dans le réacteur.

Enfin, la mesure de la MAV (Maleic Anhydride Value) nous renseigne sur la quantité de
5 composés hautement insaturés présents dans les effluents de sortie. On constate que les effluents réacteur possèdent une MAV très proche de la charge

L'effluent issu du réacteur est ensuite séparé dans une colonne à distiller en mode batch. L'effluent est chargé dans un rebouilleur de 100L chauffé par des résistances tandis que la
10 condensation est assurée en tête de colonne par de l'eau additionnée de glycol afin d'éviter les pertes de légers. L'eau additionnée de glycol est à une température de 15°C.

La colonne possède un diamètre de 10 cm et est remplie de garnissage (tampons multiknit) sur une hauteur de 2 m. La séparation est faite avec un taux de reflux de 15. La pression de séparation est la pression atmosphérique. Lorsque le thermocouple de tête atteint la
15 température de 65°C et que la température de fond est autour des 90°C, la distillation s'arrête. Le point de coupe visé est de 65°C.

Cette distillation batch permet d'effectuer une séparation à une échelle pilote reproduisant le splitter industriel ayant les caractéristiques suivantes:

- 40 plateaux théoriques;
- 20 - Pression au ballon de reflux: 0,9 MPa;
- Taux de reflux: 0,9;
- Point de coupe: 65°C

La fraction d'essence légère récupérée en tête de la colonne représente 32,8% poids de
25 l'essence initiale.

Les caractéristiques des produits récupérés en tête (après strippage de l'H₂S formé) et en fond sont les suivantes:

	Coupe de tête	Coupe de fond
Taux de récupération (%)	32,8	67,2
PI (°C)	2,0	63,0
PF (°C)	64,8	208,0
Paraffines (%)	33,4	26,7
Oléfines (%)	65,0	42,4
Naphthènes (%)	0,9	12,8
Aromatiques (%)	0,5	17,9
MAV (mg/g)	5,2	14,7
RSH C1-C3 (ppm)	6	0
Soufre hors RSH C1-C3 (ppm)	4	1394
Soufre total (ppm)	10	1394

La combinaison du réacteur de démercaptisation avec un splitter permet ainsi de récupérer une coupe essence légère intermédiaire ayant une très basse teneur en soufre.

- 5 La coupe d'essence lourde issue du fond du splitter est par la suite envoyée vers la colonne de distillation catalytique. Cette coupe d'essence lourde dite intermédiaire possède une MAV un peu plus élevée que la charge du fait de la séparation.

10 La coupe d'essence lourde intermédiaire est injectée dans une colonne de distillation catalytique de 5 cm de diamètre et de 12m de hauteur.

Cette colonne est chargée avec 0,75 kg de catalyseur d'hydrodésulfuration à base de cobalt et de molybdène supportés sur une alumine sous forme sulfure. Ce catalyseur contient 3% poids de cobalt sous forme oxyde et 10% poids de molybdène sous forme oxyde. La charge est injectée en présence d'hydrogène de telle manière que 70% poids du catalyseur se trouve sous le niveau de l'alimentation. La colonne de distillation catalytique fonctionne avec
15 les conditions opératoires suivantes:

- Pression de tête de colonne: 1,6 MPa
 - Température de tête de lit: 270 °C
 - Température de fond de lit: 315 °C
 - Ratio hydrogène sur débit de charge: 100 Nm³/m³
- 5 - Taux de reflux : 2

Les résultats sur la coupe de tête (après dégazage de l'H₂S) et de fond sont les suivants:

	Coupe de tête	Coupe de fond
Taux de récupération (%)	86,4	13,6
PI (°C)	61,2	142,3
PF (°C)	147,0	208,2
Paraffines (%)	43,3	34,7
Oléfines (%)	28,7	16,1
Naphthènes (%)	11,7	19,9
Aromatiques (%)	16,3	29,3
Soufre total (ppm S)	34	3
HDO (%)	36,1	38,9
HDS (%)	97,2	98,4

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

5 a) on effectue une étape de démercaptisation par addition d'au moins une partie des mercaptans sur les oléfines par mise en contact de l'essence avec au moins un premier catalyseur, à une température comprise entre 50 et 250 °C, à une pression comprise entre 0,4 et 5 MPa et avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 et 10 h⁻¹, le premier catalyseur étant sous forme sulfure et comprend un premier support, au moins un
10 métal sélectionné dans le groupe VIII et au moins un métal sélectionné dans le groupe VIb du tableau périodique des éléments, le premier catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :

- un support constitué d'alumine gamma de surface spécifique comprise entre 180 m²/g et 270 m²/g;
- 15 • la teneur en métal du groupe VIb exprimée sous forme oxyde est comprise entre 4 et 20% poids par rapport au poids total de catalyseur;
- la teneur en métal du groupe VIII exprimée sous forme d'oxyde est comprise entre 3 et 15% poids par rapport au poids total de catalyseur;
- le rapport molaire entre le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIb est compris
20 entre 0,6 et 3 mol/mol ;

b) on effectue dans une colonne de distillation un fractionnement de l'essence issue de l'étape a) en au moins une première coupe d'essence légère intermédiaire ayant une teneur en soufre total inférieure à celle de l'essence de départ et une seconde coupe essence lourde intermédiaire contenant la majeure partie des composés soufrés de départ;

25 c) on introduit un flux d'hydrogène et au moins la seconde coupe d'essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) dans une colonne de distillation catalytique (14) comprenant au moins une zone réactionnelle (15) incluant au moins un second catalyseur sous forme sulfure comprenant un second support, au moins un métal du groupe VIII et un métal du groupe VIb avec la teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde comprise entre 0,5 et
30 25% poids par rapport au poids du catalyseur et avec la teneur en métal du groupe VIb, exprimée en oxyde comprise entre 1,5 et 60% poids par rapport au poids de catalyseur, les conditions dans la colonne de distillation catalytique étant choisies de sorte à mettre en contact en présence d'hydrogène l'essence lourde intermédiaire issue de l'étape b) avec le

second catalyseur afin de réaliser la décomposition des composés soufrés en H_2S , la mise en contact avec le second catalyseur étant effectuée à une pression comprise entre 0,1 et 4 MPa et à une température comprise entre 210 et 350 °C;

d) on évacue de la colonne de distillation catalytique au moins une fraction d'essence légère finale comprenant de l' H_2S et une fraction d'essence lourde désulfurée, la fraction d'essence légère finale étant évacuée en un point situé au dessus de la zone réactionnelle et la fraction d'essence lourde désulfurée étant évacuée en un point situé en dessous de la zone réactionnelle.

10 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la mise en contact avec le second catalyseur à l'étape c) est effectuée à une pression comprise entre 1 et 3 MPa et à une température comprise entre 220 et 320 °C.

15 3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, dans lequel le premier catalyseur comprend du nickel et du molybdène et dans lequel le % poids de nickel, exprimé en oxyde, par rapport au poids total de catalyseur est compris entre 4 et 12% et le % poids de molybdène, exprimé en oxyde, par rapport au poids total de catalyseur est compris entre 6 et 18%

20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le second catalyseur comprend du cobalt et un métal du groupe VIb choisi parmi le molybdène et le tungstène.

25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le second catalyseur comporte un % poids de métal du groupe VIII, exprimé en oxyde, par rapport au poids total de catalyseur, compris entre 1 et 10%.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le second catalyseur comprend un % poids de métal du groupe VIb, exprimé en oxyde, par rapport au poids total de catalyseur, compris entre 3 et 50%.

30

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, dans lequel le second catalyseur comprend du cobalt et du molybdène.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fraction d'essence lourde désulfurée issue de l'étape c) est en partie recyclée en étant introduite dans la colonne de distillation catalytique (14).

5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on effectue un appoint d'une coupe d'hydrocarbures servant de flux de recyclage dans la colonne de distillation catalytique (14) de manière à maintenir une phase liquide dans le fond de ladite colonne.

10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape a) est réalisée à une pression comprise entre 0,6 et 1 MPa et avec un rapport de débit de H_2 / débit de charge compris entre 0,5 et 2 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge.

15 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la colonne de distillation comprend un premier et un second lit catalytique comprenant respectivement un catalyseur du type cobalt-molybdène et un catalyseur du type nickel-molybdène, le premier catalyseur étant disposé au dessus du second catalyseur.

20 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel à l'étape b) on effectue en outre un soutirage latéral par une ligne (25) dont le point de soutirage est disposé dans la colonne à un niveau situé entre le soutirage en tête et le soutirage en fond de colonne de distillation, d'une coupe essence dont la gamme de température d'ébullition s'étend dans l'intervalle compris entre le point d'ébullition final de la première coupe essence légère intermédiaire et le point d'ébullition initial de la coupe essence lourde intermédiaire.

25

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la coupe essence soutirée latéralement est traitée dans une unité d'hydrodésulfuration catalytique en présence d'hydrogène.

30 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'essence traitée est issue d'une unité de craquage catalytique.

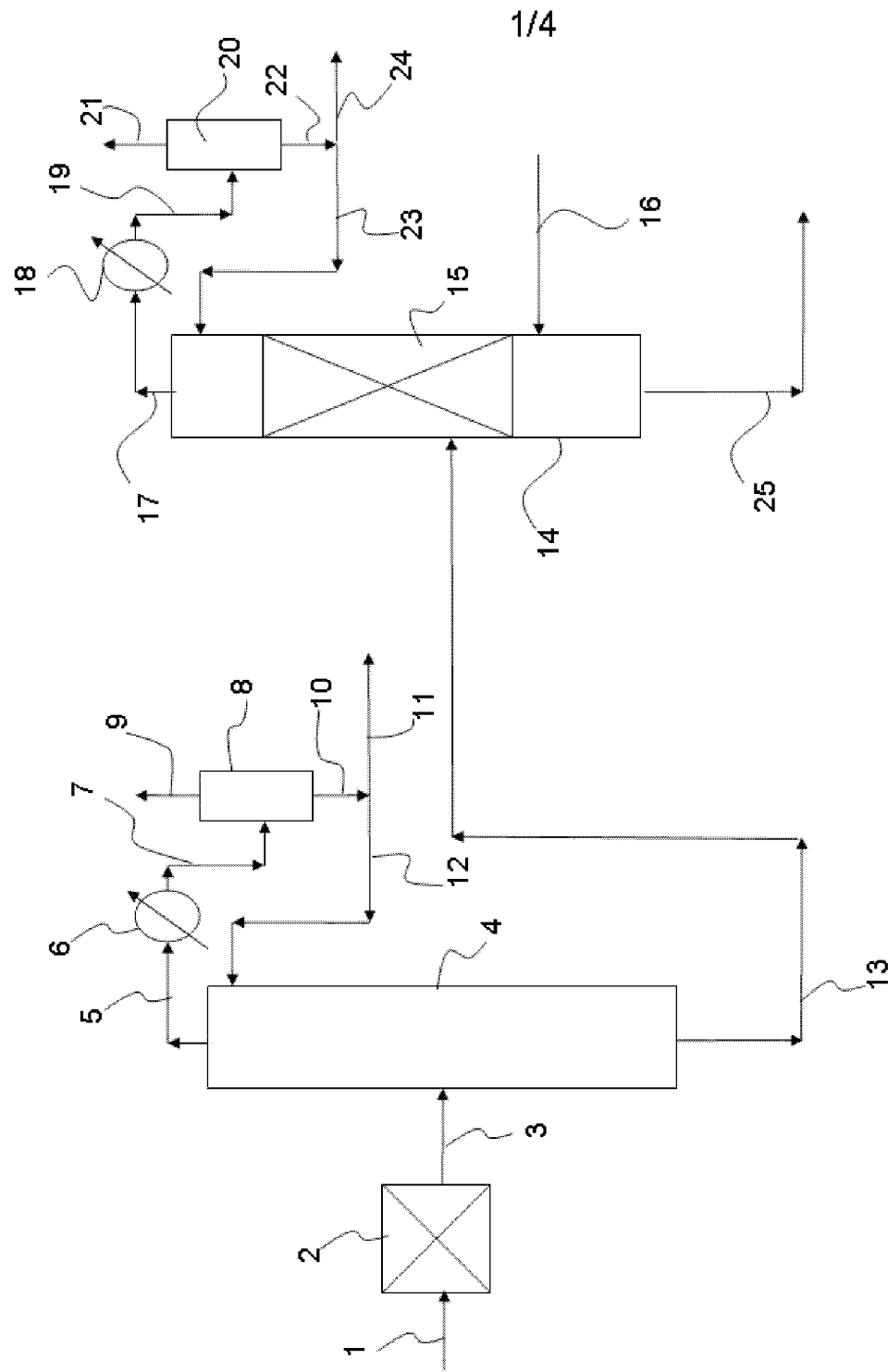


Fig. 1

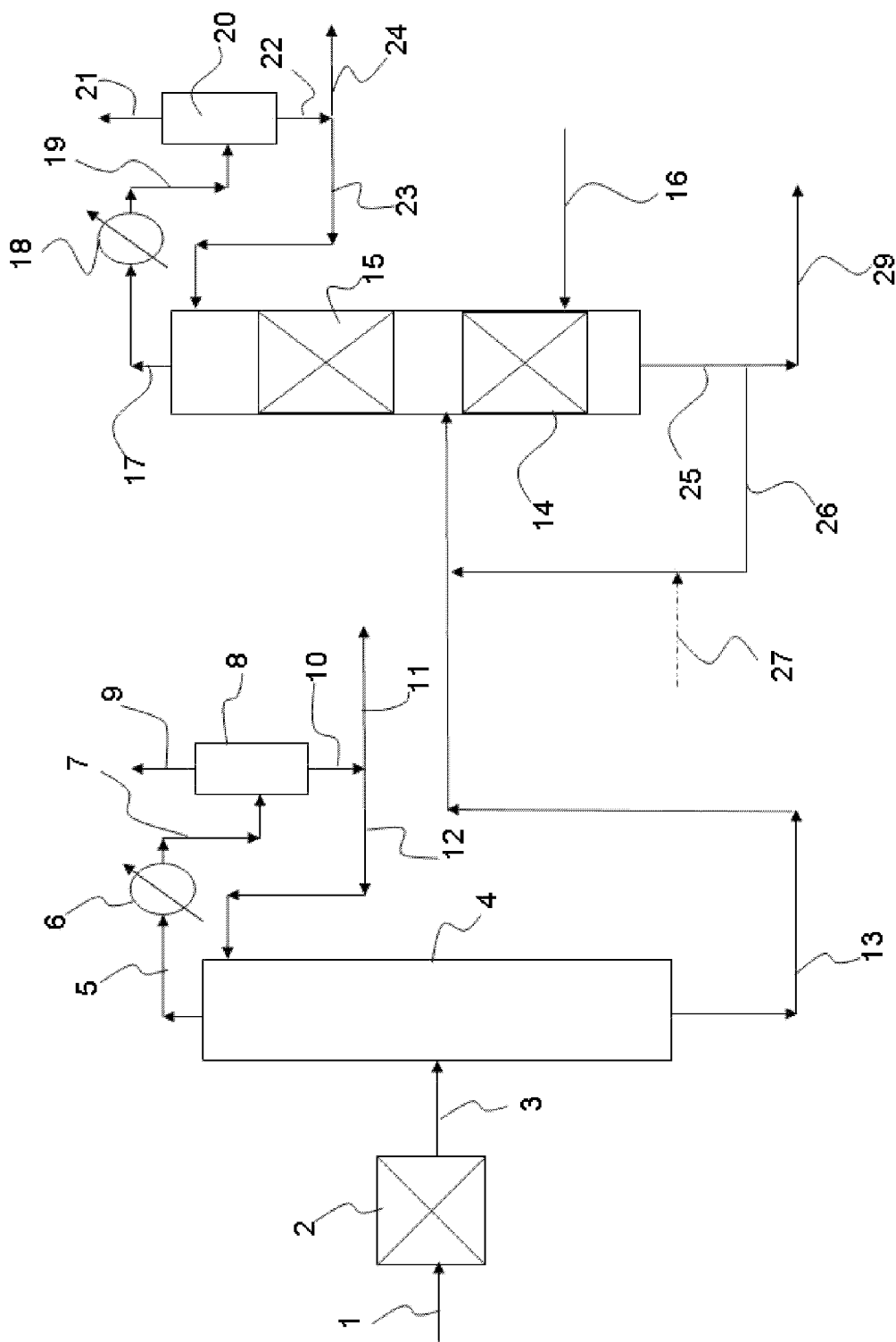


Fig. 2

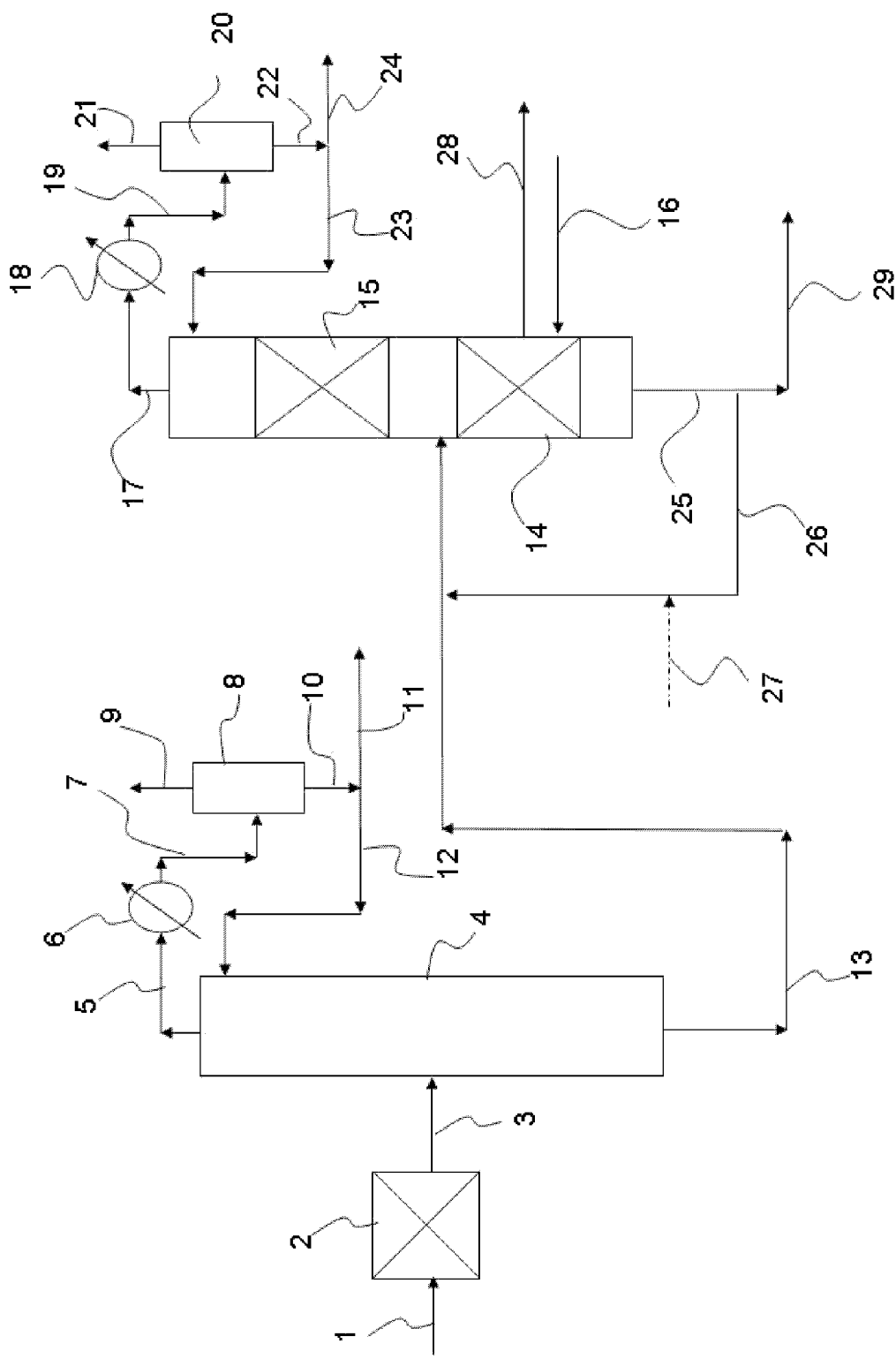


Fig. 3

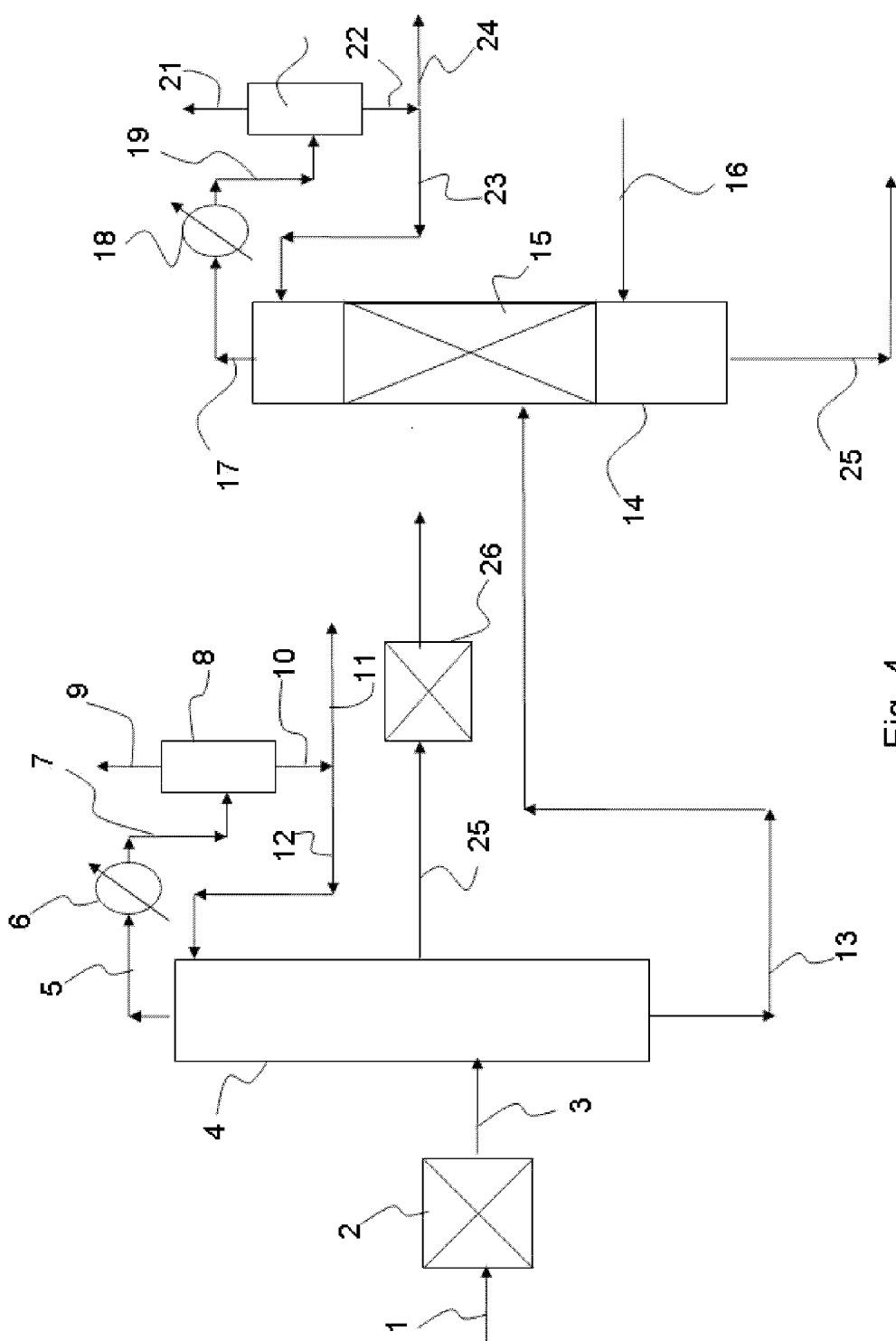


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G25/05 C10G45/02 C10G61/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 138 749 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 4 October 2001 (2001-10-04)	1-14
Y	voir paragraphes 0066 et 0067 -----	1-14
X	US 6 946 068 B2 (GROTEN WILLIBRORD A [US]) 20 September 2005 (2005-09-20)	1-14
Y	voir col.5, lignes 4-64 et col. 6, ligne 63-col. 7, ligne 9 voir col. 6, lignes 63-67 -----	1-14
X	US 5 597 476 A (HEARN DENNIS [US] ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28)	1-14
Y	voir col. 5, lignes 29-40 et col. 6, lignes 1-32 -----	1-14
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2013

Date of mailing of the international search report

17/12/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rumbo, Angel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051418

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 7 736 492 B2 (BOUCHY CHRISTOPHE [FR] ET AL) 15 June 2010 (2010-06-15) voir en particulier tableaux 1 à 8 et revendications 1-23. -----	1-14
Y	US 5 851 382 A (SUDHAKAR CHAKKA [US]) 22 December 1998 (1998-12-22) voir tableau 7 (gamma alumina) -----	1-14
Y	US 7 718 053 B2 (BOUCHY CHRISTOPHE [FR] ET AL) 18 May 2010 (2010-05-18) voir tableaux 4,6 et 7 -----	1-14
Y	US 5 906 730 A (HATANAKA SHIGETO [JP] ET AL) 25 May 1999 (1999-05-25) voir colonne 3, lignes 15-35; colonne 4, lignes 21-37; colonne 5, lignes 19-29; exemple 1; revendications 1-9; the whole document -----	1-14
Y	EP 1 923 452 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 21 May 2008 (2008-05-21) voir exemples 2,3 revendications 1-13 -----	1-14
Y	WO 00/15319 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 23 March 2000 (2000-03-23) voir figures 2,3,4,7-11; voir revendications 1-13 -----	1-14
Y	EP 1 434 832 B1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 29 October 2008 (2008-10-29) voir figures 1-2 revendications 1-10 -----	1-14
Y	EP 1 579 900 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 28 September 2005 (2005-09-28) voir figures 2,3,4,7-11; voir revendications 1-7 -----	1-14
Y	WO 2005/000996 A2 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 6 January 2005 (2005-01-06) voir figure 1 revendications 1-11 -----	1-14
Y	WO 02/066580 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 29 August 2002 (2002-08-29) voir revendications 1-18, figure 1. -----	1-14
Y	US 2009/188838 A1 (PODREBARAC GARY G [US]) 30 July 2009 (2009-07-30) voir figures 1-3, exemples, revendications 1-21 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051418

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1138749	A1	04-10-2001	BR	0101207 A		30-10-2001
			CA	2342131 A1		29-09-2001
			CN	1319644 A		31-10-2001
			DE	60119206 T2		26-10-2006
			EP	1138749 A1		04-10-2001
			ES	2262613 T3		01-12-2006
			FR	2807061 A1		05-10-2001
			JP	4798324 B2		19-10-2011
			JP	2001279263 A		10-10-2001
			US	2001050244 A1		13-12-2001

US 6946068	B2	20-09-2005	US	2003230517 A1		18-12-2003
			US	2004040889 A1		04-03-2004

US 5597476	A	28-01-1997	AU	6491296 A		19-03-1997
			CN	1193991 A		23-09-1998
			DE	69621141 D1		13-06-2002
			DE	69621141 T2		12-12-2002
			EP	0854901 A1		29-07-1998
			ES	2176474 T3		01-12-2002
			JP	3691072 B2		31-08-2005
			JP	2001519834 A		23-10-2001
			KR	100403895 B1		20-03-2004
			RU	2149172 C1		20-05-2000
			US	5597476 A		28-01-1997
			WO	9708272 A1		06-03-1997

US 7736492	B2	15-06-2010	BR	PI0605369 A		16-10-2007
			CN	101205483 A		25-06-2008
			EP	1800749 A2		27-06-2007
			FR	2895415 A1		29-06-2007
			JP	2007182567 A		19-07-2007
			KR	20070066980 A		27-06-2007
			US	2007187297 A1		16-08-2007

US 5851382	A	22-12-1998	NONE			

US 7718053	B2	18-05-2010	BR	PI0605367 A		16-10-2007
			CN	101016479 A		15-08-2007
			EP	1800750 A2		27-06-2007
			FR	2895414 A1		29-06-2007
			JP	4871717 B2		08-02-2012
			JP	2007181823 A		19-07-2007
			KR	20070066978 A		27-06-2007
			US	2007170098 A1		26-07-2007

US 5906730	A	25-05-1999	CA	2182060 A1		27-01-1997
			DE	69616197 D1		29-11-2001
			DE	69616197 T2		06-06-2002
			EP	0755995 A1		29-01-1997
			JP	3387700 B2		17-03-2003
			JP	H0940972 A		10-02-1997
			SG	66319 A1		20-07-1999
			US	5906730 A		25-05-1999

EP 1923452	A1	21-05-2008	BR	PI0704069 A		01-07-2008
			CN	101230292 A		30-07-2008
			EP	1923452 A1		21-05-2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		FR 2908781 A1	23-05-2008	
		JP 2008127569 A	05-06-2008	
		KR 20080044768 A	21-05-2008	
		US 2008128328 A1	05-06-2008	

WO 0015319	A1	23-03-2000	AR 020232 A1	02-05-2002
			AU 747336 B2	16-05-2002
			BR 9913211 A	22-05-2001
			CA 2343110 A1	23-03-2000
			CN 1316914 A	10-10-2001
			EG 22245 A	30-11-2002
			EP 1119400 A1	01-08-2001
			EP 1579900 A1	28-09-2005
			ID 29625 A	06-09-2001
			JP 4642233 B2	02-03-2011
			JP 2002524613 A	06-08-2002
			KR 20060015700 A	17-02-2006
			MY 121370 A	28-01-2006
			RO 120887 B1	29-09-2006
			RO 123255 B1	29-04-2011
			RU 2213605 C2	10-10-2003
			TW 460569 B	21-10-2001
			US 6083378 A	04-07-2000
			WO 0015319 A1	23-03-2000
			ZA 9905211 A	18-02-2000

EP 1434832	B1	29-10-2008	AT 412725 T	15-11-2008
			BR 0212683 A	19-10-2004
			CA 2460169 A1	10-04-2003
			CN 1556845 A	22-12-2004
			EP 1434832 A1	07-07-2004
			KR 20040039429 A	10-05-2004
			MX PA04002767 A	29-06-2004
			RU 2282659 C2	27-08-2006
			TW 1267550 B	01-12-2006
			US 6495030 B1	17-12-2002
			US 2003094399 A1	22-05-2003
			WO 03029388 A1	10-04-2003
			ZA 200401885 A	17-05-2005

EP 1579900	A1	28-09-2005	AR 020232 A1	02-05-2002
			AU 747336 B2	16-05-2002
			BR 9913211 A	22-05-2001
			CA 2343110 A1	23-03-2000
			CN 1316914 A	10-10-2001
			EG 22245 A	30-11-2002
			EP 1119400 A1	01-08-2001
			EP 1579900 A1	28-09-2005
			ID 29625 A	06-09-2001
			JP 4642233 B2	02-03-2011
			JP 2002524613 A	06-08-2002
			KR 20060015700 A	17-02-2006
			MY 121370 A	28-01-2006
			RO 120887 B1	29-09-2006
			RO 123255 B1	29-04-2011
			RU 2213605 C2	10-10-2003
			TW 460569 B	21-10-2001
			US 6083378 A	04-07-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 0015319 A1	23-03-2000
		ZA 9905211 A	18-02-2000

WO 2005000996 A2	06-01-2005	CA 2524353 A1	06-01-2005
		CN 1809624 A	26-07-2006
		EP 1648980 A2	26-04-2006
		MX PA05013480 A	09-03-2006
		RU 2333934 C2	20-09-2008
		US 2004129606 A1	08-07-2004
		US 2006065578 A1	30-03-2006
		WO 2005000996 A2	06-01-2005
		ZA 200509076 A	26-09-2007

WO 02066580 A1	29-08-2002	CN 1802423 A	12-07-2006
		MX PA03007172 A	04-12-2003
		US 6444118 B1	03-09-2002
		WO 02066580 A1	29-08-2002

US 2009188838 A1	30-07-2009	AR 070235 A1	25-03-2010
		CA 2712211 A1	30-07-2009
		CN 101492606 A	29-07-2009
		EA 201070883 A1	28-02-2011
		EP 2238218 A2	13-10-2010
		US 2009188838 A1	30-07-2009
		WO 2009094247 A2	30-07-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051418

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G25/05 C10G45/02 C10G61/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 138 749 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 4 octobre 2001 (2001-10-04)	1-14
Y	voir paragraphes 0066 et 0067 -----	1-14
X	US 6 946 068 B2 (GROTEN WILLIBRORD A [US]) 20 septembre 2005 (2005-09-20)	1-14
Y	voir col.5, lignes 4-64 et col. 6, ligne 63-col. 7, ligne 9 voir col. 6, lignes 63-67 -----	1-14
X	US 5 597 476 A (HEARN DENNIS [US] ET AL) 28 janvier 1997 (1997-01-28)	1-14
Y	voir col. 5, lignes 29-40 et col. 6, lignes 1-32 -----	1-14
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 décembre 2013		17/12/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Rumbo, Angel

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 7 736 492 B2 (BOUCHY CHRISTOPHE [FR] ET AL) 15 juin 2010 (2010-06-15) voir en particulier tableaux 1 à 8 et revendications 1-23. -----	1-14
Y	US 5 851 382 A (SUDHAKAR CHAKKA [US]) 22 décembre 1998 (1998-12-22) voir tableau 7 (gamma alumina) -----	1-14
Y	US 7 718 053 B2 (BOUCHY CHRISTOPHE [FR] ET AL) 18 mai 2010 (2010-05-18) voir tableaux 4,6 et 7 -----	1-14
Y	US 5 906 730 A (HATANAKA SHIGETO [JP] ET AL) 25 mai 1999 (1999-05-25) voir colonne 3, lignes 15-35; colonne 4, lignes 21-37; colonne 5, lignes 19-29; exemple 1; revendications 1-9; le document en entier -----	1-14
Y	EP 1 923 452 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 21 mai 2008 (2008-05-21) voir exemples 2,3 revendications 1-13 -----	1-14
Y	WO 00/15319 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 23 mars 2000 (2000-03-23) voir figures 2,3,4,7-11; voir revendications 1-13 -----	1-14
Y	EP 1 434 832 B1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 29 octobre 2008 (2008-10-29) voir figures 1-2 revendications 1-10 -----	1-14
Y	EP 1 579 900 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 28 septembre 2005 (2005-09-28) voir figures 2,3,4,7-11; voir revendications 1-7 -----	1-14
Y	WO 2005/000996 A2 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 6 janvier 2005 (2005-01-06) voir figure 1 revendications 1-11 -----	1-14
Y	WO 02/066580 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH [US]) 29 août 2002 (2002-08-29) voir revendications 1-18, figure 1. -----	1-14
Y	US 2009/188838 A1 (PODBARAC GARY G [US]) 30 juillet 2009 (2009-07-30) voir figures 1-3, exemples, revendications 1-21 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051418

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1138749	A1	04-10-2001	BR 0101207 A	30-10-2001
			CA 2342131 A1	29-09-2001
			CN 1319644 A	31-10-2001
			DE 60119206 T2	26-10-2006
			EP 1138749 A1	04-10-2001
			ES 2262613 T3	01-12-2006
			FR 2807061 A1	05-10-2001
			JP 4798324 B2	19-10-2011
			JP 2001279263 A	10-10-2001
			US 2001050244 A1	13-12-2001
US 6946068	B2	20-09-2005	US 2003230517 A1	18-12-2003
			US 2004040889 A1	04-03-2004
US 5597476	A	28-01-1997	AU 6491296 A	19-03-1997
			CN 1193991 A	23-09-1998
			DE 69621141 D1	13-06-2002
			DE 69621141 T2	12-12-2002
			EP 0854901 A1	29-07-1998
			ES 2176474 T3	01-12-2002
			JP 3691072 B2	31-08-2005
			JP 2001519834 A	23-10-2001
			KR 100403895 B1	20-03-2004
			RU 2149172 C1	20-05-2000
			US 5597476 A	28-01-1997
			WO 9708272 A1	06-03-1997
US 7736492	B2	15-06-2010	BR PI0605369 A	16-10-2007
			CN 101205483 A	25-06-2008
			EP 1800749 A2	27-06-2007
			FR 2895415 A1	29-06-2007
			JP 2007182567 A	19-07-2007
			KR 20070066980 A	27-06-2007
			US 2007187297 A1	16-08-2007
US 5851382	A	22-12-1998	AUCUN	
US 7718053	B2	18-05-2010	BR PI0605367 A	16-10-2007
			CN 101016479 A	15-08-2007
			EP 1800750 A2	27-06-2007
			FR 2895414 A1	29-06-2007
			JP 4871717 B2	08-02-2012
			JP 2007181823 A	19-07-2007
			KR 20070066978 A	27-06-2007
			US 2007170098 A1	26-07-2007
US 5906730	A	25-05-1999	CA 2182060 A1	27-01-1997
			DE 69616197 D1	29-11-2001
			DE 69616197 T2	06-06-2002
			EP 0755995 A1	29-01-1997
			JP 3387700 B2	17-03-2003
			JP H0940972 A	10-02-1997
			SG 66319 A1	20-07-1999
			US 5906730 A	25-05-1999
EP 1923452	A1	21-05-2008	BR PI0704069 A	01-07-2008
			CN 101230292 A	30-07-2008
			EP 1923452 A1	21-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051418

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
			FR 2908781 A1	23-05-2008
			JP 2008127569 A	05-06-2008
			KR 20080044768 A	21-05-2008
			US 2008128328 A1	05-06-2008

WO 0015319	A1	23-03-2000	AR 020232 A1	02-05-2002
			AU 747336 B2	16-05-2002
			BR 9913211 A	22-05-2001
			CA 2343110 A1	23-03-2000
			CN 1316914 A	10-10-2001
			EG 22245 A	30-11-2002
			EP 1119400 A1	01-08-2001
			EP 1579900 A1	28-09-2005
			ID 29625 A	06-09-2001
			JP 4642233 B2	02-03-2011
			JP 2002524613 A	06-08-2002
			KR 20060015700 A	17-02-2006
			MY 121370 A	28-01-2006
			RO 120887 B1	29-09-2006
			RO 123255 B1	29-04-2011
			RU 2213605 C2	10-10-2003
			TW 460569 B	21-10-2001
			US 6083378 A	04-07-2000
			WO 0015319 A1	23-03-2000
			ZA 9905211 A	18-02-2000

EP 1434832	B1	29-10-2008	AT 412725 T	15-11-2008
			BR 0212683 A	19-10-2004
			CA 2460169 A1	10-04-2003
			CN 1556845 A	22-12-2004
			EP 1434832 A1	07-07-2004
			KR 20040039429 A	10-05-2004
			MX PA04002767 A	29-06-2004
			RU 2282659 C2	27-08-2006
			TW 1267550 B	01-12-2006
			US 6495030 B1	17-12-2002
			US 2003094399 A1	22-05-2003
			WO 03029388 A1	10-04-2003
			ZA 200401885 A	17-05-2005

EP 1579900	A1	28-09-2005	AR 020232 A1	02-05-2002
			AU 747336 B2	16-05-2002
			BR 9913211 A	22-05-2001
			CA 2343110 A1	23-03-2000
			CN 1316914 A	10-10-2001
			EG 22245 A	30-11-2002
			EP 1119400 A1	01-08-2001
			EP 1579900 A1	28-09-2005
			ID 29625 A	06-09-2001
			JP 4642233 B2	02-03-2011
			JP 2002524613 A	06-08-2002
			KR 20060015700 A	17-02-2006
			MY 121370 A	28-01-2006
			RO 120887 B1	29-09-2006
			RO 123255 B1	29-04-2011
			RU 2213605 C2	10-10-2003
			TW 460569 B	21-10-2001
			US 6083378 A	04-07-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051418

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		WO 0015319 A1	23-03-2000
		ZA 9905211 A	18-02-2000

WO 2005000996 A2	06-01-2005	CA 2524353 A1	06-01-2005
		CN 1809624 A	26-07-2006
		EP 1648980 A2	26-04-2006
		MX PA05013480 A	09-03-2006
		RU 2333934 C2	20-09-2008
		US 2004129606 A1	08-07-2004
		US 2006065578 A1	30-03-2006
		WO 2005000996 A2	06-01-2005
		ZA 200509076 A	26-09-2007

WO 02066580 A1	29-08-2002	CN 1802423 A	12-07-2006
		MX PA03007172 A	04-12-2003
		US 6444118 B1	03-09-2002
		WO 02066580 A1	29-08-2002

US 2009188838 A1	30-07-2009	AR 070235 A1	25-03-2010
		CA 2712211 A1	30-07-2009
		CN 101492606 A	29-07-2009
		EA 201070883 A1	28-02-2011
		EP 2238218 A2	13-10-2010
		US 2009188838 A1	30-07-2009
		WO 2009094247 A2	30-07-2009
