

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 07.02.02.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.08.03 Bulletin 03/32.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

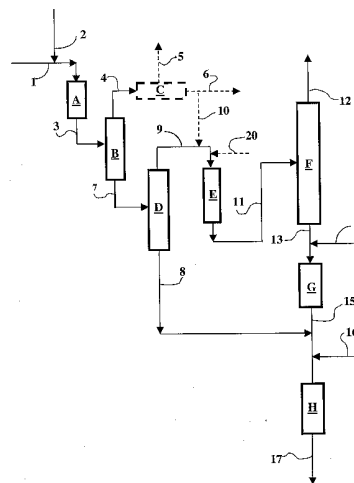
72 Inventeur(s) : BRIOT PATRICK, BOUCOT PIERRE,
FORESTIERE ALAIN, MARCHAL GEORGE NATHALIE
et PICARD FLORENT.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 PROCÉDE INTEGRE DE DESULFURATION D'UN EFFLUENT DE CRAQUAGE OU DE VAPOCRAQUAGE D'HYDROCARBURES.

57 Procédé de désulfuration d'un effluent de craquage ou de vapocraquage d'hydrocarbures plus particulièrement d'une essence par exemple de craquage catalytique comportant l'élimination des composés thiophéniques par alkylation de ces composés, suivie d'une distillation, d'un hydrocraquage desdits composés alkyl-thiophéniques, puis d'une hydrodésulfuration de l'effluent issu de la zone d'hydrocraquage. Ce procédé comporte dans une forme préférée de réalisation une étape préalable de séparation en trois fractions de l'effluent de craquage ou de vapocraquage et se propose de n'envoyer à l'étape d'alkylation que la fraction intermédiaire appauvrie des composés azotés basiques lourds présents initialement dans les effluents à alkyler.



La présente invention concerne un procédé pour désulfurer des coupes hydrocarbonées contenant des oléfines et du soufre au moins en partie sous forme de composés thiophéniques ou benzothiophéniques. Habituellement la teneur en oléfines des coupes hydrocarbonées que l'on souhaite désulfurer est d'au moins 3 % en poids et les teneurs de ces coupes en composés thiophéniques ou benzothiophéniques au moins supérieures à 5 ppm et pouvant aller jusqu'à 3 % en poids de soufre.

Le point d'ébullition final de la coupe hydrocarbonée que l'on traite habituellement dans le cadre de la présente invention est généralement inférieur ou égal à 350° C. Cette coupe peut contenir du benzène. Il s'agit donc le plus souvent d'une coupe essence provenant soit en totalité, soit en partie (de préférence au moins 10 % en poids), de tout procédé de conversion d'hydrocarbures connu de l'homme du métier.

La charge est généralement choisie dans le groupe constitué par les effluents d'une unité de craquage catalytique, de craquage à la vapeur ou de production de coke (coking selon la terminologie anglo-saxonne).

Selon l'invention on traite en particulier les essences provenant de procédés de craquage (le plus souvent d'un procédé de craquage catalytique) qui constituent habituellement en France environ 40 % en poids du mélange d'essence stocké dans la raffinerie «pool selon la terminologie anglo-saxonne». Elles sont plus particulièrement intéressantes car elles possèdent des teneurs importantes en hydrocarbures insaturés de type oléfinique. Ces oléfines confèrent à ces essences des indices d'octane élevés. Cependant, elles possèdent une teneur parfois importante en soufre souvent comprise entre 0,05 % et 1 % en poids. Dans les spécifications européennes, la teneur en soufre dans les essences pour la commercialisation ne doit pas dépasser 50 ppm en poids voire 10 ppm en poids dans un proche futur.

Pour atteindre cet objectif, il est le plus souvent utilisé un procédé d'hydrodésulfuration classique. Ce procédé bien connu de l'homme du métier consiste à hydrogéner ces produits afin d'éliminer le soufre sous forme gazeuse ou H_2S . L'inconvénient des différents procédés d'hydrodésulfuration actuellement utilisés est qu'ils hydrogènent aussi les oléfines quels que soient les catalyseurs employés. Cette hydrogénation des oléfines se traduit par une baisse de l'indice d'octane, propriété très importante pour le raffineur.

Le procédé de la présente invention comprend une étape ayant pour but d'alourdir sélectivement les composés soufrés contenus dans ces essences permettant ainsi de les séparer des oléfines par distillation. Il ne reste plus ensuite qu'à traiter par un gaz contenant de l'hydrogène une coupe enrichie en soufre et appauvrie en oléfines. L'autre coupe (plus légère) appauvrie en soufre et contenant des oléfines ne subit pas d'hydrogénation et conserve donc ses propriétés anti-détonantes.

La présente invention peut permettre de ne pas procéder à l'élimination préalable des composés azotés, généralement basiques, présents dans les charges à traiter, par un lavage à l'acide ou par utilisation d'un lit de garde. La présence de tels composés obligeait, soit à utiliser un tout autre type d'enchaînements, soit en particulier dans le cas où l'on souhaite éliminer le thiophène ou les
5 composés thiophéniques, à se débarrasser de ces composés azotés basiques, par un lavage à l'acide ou par utilisation d'un lit de garde contenant habituellement un adsorbant spécifique.

Le schéma de la figure 1 est présent pour servir d'exemple et pour expliquer le principe de fonctionnement d'un mode particulier de mise en œuvre du procédé de l'invention.

L'essence (ou α) pouvant contenir des dioléfines est injectée par la ligne 1 dans une unité (A)
10 d'hydrogénation des dioléfines. Cette étape a), ainsi que l'étape c) décrites ci-après sont des étapes facultatives si la charge est dépourvue de dioléfines. L'hydrogène est injecté par la ligne 2. La charge et l'hydrogène sont mis en contact avec un catalyseur d'hydrogénation. Cette étape d'hydrogénation des dioléfines est connue de l'homme du métier. Au cours de cette étape a) il se produit souvent une élimination au moins partielle des composés soufrés légers tels que les
15 mercaptans, ayant une température d'ébullition inférieure à celle du thiophène, par addition de ces composés sur des composés oléfiniques présents dans la charge à traiter.

Après l'hydrogénation, l'effluent 3 est envoyé dans une unité B de séparation (étape b)) qui peut être un ballon de vaporisation, une colonne de séparation donnant un produit de tête et un produit de fond (splitter selon la dénomination anglo-saxonne) ou une colonne de distillation afin de séparer
20 les effluents en au moins deux coupes:

- une coupe 4 dite légère (ou β) dont les points d'ébullition sont souvent inférieurs à 60° C. Cette température est donnée à titre indicatif, il s'agit en fait préférentiellement de la température maximale pour laquelle la teneur en soufre de la coupe légère est inférieure à 50 ppm en poids,
- une coupe 7 dite lourde (ou γ) dont les points d'ébullition sont supérieurs à ceux de la coupe β ,
25 donc habituellement supérieurs à 60° C.

La coupe légère β est ensuite injectée dans une zone de séparation gaz/liquide (étape c)) telle que par exemple un ballon de séparation gaz/liquide afin de séparer :

- une fraction gazeuse contenant l'hydrogène non consommé et de l'H₂S s'il s'en est formé au cours de l'étape a) , évacuée par la ligne 5,
- 30 - une fraction contenant des oléfines possédant habituellement au moins 5 atomes de carbone dans leur molécule et généralement de 5 à 7 atomes de carbone, évacuée par la ligne 6.

Ladite fraction 6 contenant des oléfines pourra par exemple selon l'invention être utilisée comme charge ou comme complément de la charge dans l'étape e) d'alkylation décrite dans la suite de la description.

La coupe dite lourde (ou γ) c'est-à-dire la coupe dont la température d'ébullition commençante est supérieure à la température d'ébullition initiale de la coupe β , donc habituellement supérieure à 60°C est transportée par la ligne 7 dans une zone D de séparation (étape d)) telle que par exemple une colonne de distillation ou tout autre moyen de séparation capable de séparer cette coupe en deux coupes distinctes :

- une coupe 9 (ou η) de point initial de distillation sensiblement égal au point initial d'ébullition de la coupe γ et à titre d'exemple supérieur ou égal à 60° C et de point final d'environ 90° C à environ 180° C telle que par exemple une coupe 60° C-180° C (voire 60° C-150° C ou 60° C-115° C). Ces températures données à titre de repère correspondent aux températures d'ébullition de composés chimiques particuliers ou d'azéotropes à minima contenus dans cette coupe. Ainsi sous la pression atmosphérique (environ 0,1 MPa), 60° C est la température d'ébullition d'un azéotrope du thiophène avec des oléfines en C6, 115° C est la température d'ébullition de la pyridine et 180°C correspond à la température d'ébullition de l'aniline,

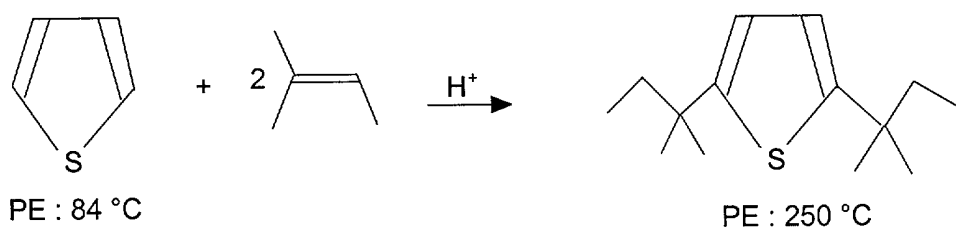
- une coupe 8 plus lourde (ou ϕ) dont le point initial de distillation correspond au point final de la coupe précédente par exemple le point final de cette coupe ϕ est supérieure à 115° C (voire 150° C ou 180° C).

La coupe lourde (ou ϕ), dont la température d'ébullition initiale est préférentiellement supérieure à 115° C ou 150° C voire 180° C, ne contient que peu d'oléfines. Cette coupe concentre la majorité (c'est-à-dire au moins 50 % et souvent au moins 80 % en poids) des composés azotés basiques contenus dans l'essence initiale. Cette coupe est ensuite envoyée (étape h)) à une unité H d'hydrodésulfuration classique et connue de l'homme du métier.

La coupe légère 9 (ou η) dont les points d'ébullition sont habituellement compris entre 60° C et 180° C (voire 150° C ou 115° C) est envoyée, éventuellement après mélange avec une partie des oléfines venant de la ligne 10 dans une unité E d'alkylation (étape e)). Des oléfines peuvent être introduites si nécessaire par la ligne 20 dans l'unité E d'alkylation. Lesdites oléfines comprennent généralement de 2 à 10 atomes de carbone, souvent de 3 à 7 et préférentiellement de 3 à 5 atomes de carbone.

Les composés thiophéniques et les mercaptans contenus dans la coupe 60° C-180° C ou 60° C-150°C ou 60°C- 115° C vont réagir au moins en partie et souvent en majorité soit généralement à

plus de 50 % et même à plus de 95 % avec les oléfines pour former des alkyls thiophènes et des sulfures selon la réaction suivante pour le thiophène :



- 5 Ces composés de poids moléculaires plus élevés sont surtout caractérisés par des températures d'ébullition plus élevées que celles qu'ils avaient avant alkylation. Ainsi la température théorique d'ébullition du thiophène qui est sous pression atmosphérique de 84° C se trouve déplacée vers 250° C pour les alkyls thiophènes.

Cette étape e) d'alkylation est effectuée en présence d'un catalyseur acide. Ce catalyseur peut être

- indifféremment une résine, une silice-alumine, une zéolithe, une argile ou tout silico-aluminate présentant une acidité quelconque (éventuellement apportée par l'absorption d'acides sur ce support). La vitesse volumique horaire : volume de charge injecté par heure sur le volume de catalyseur est préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10 h⁻¹ (litre/litre/heure) et très préférentiellement d'environ 0,5 à environ 4 h⁻¹. Plus précisément, cette étape d'alkylation est habituellement effectuée en présence d'au moins un catalyseur acide choisi dans le groupe formé par les silice-alumines, les silicoaluminates les titanosilicates, les mixtes alumine titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique organosoluble ou aquosoluble (choisi le plus souvent dans le groupe formé par les alkyls et/ou les alcoxy métaux d'au moins un élément des groupes IVA, IVB, VA, tels que titane, zirconium, silicium, germanium, étain, tantale, niobium) sur au moins un oxyde minéral tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange) la silice, les silices-alumines, les silices titane, les silices zircone ou tout autre solide présentant une acidité quelconque. Un mode particulier de réalisation de l'invention peut consister à mettre en œuvre un mélange physique d'au moins deux catalyseurs tels que ceux mentionnés ci-avant dans des proportions en volume variant de 95/5 à 5/95 préférentiellement 85/15 à 15/85 et très préférentiellement 70/30 à 30/70. On peut également utiliser de l'acide sulfurique supporté ou de l'acide phosphorique supporté. Dans ce cas le support est habituellement un support minéral tel que par exemple l'un de ceux cités ci-devant et plus particulièrement la silice, l'alumine ou une silice-alumine.

La température pour cette étape est habituellement d'environ 30° C à environ 250° C, et le plus

- 30 souvent d'environ 50° C à environ 220° C, voire environ 50° C à environ 190° C et même 50° C à

180° C selon le type de catalyseur et/ou la force de l'acidité du catalyseur. Ainsi pour une résine acide organique de type échangeuse d'ions, la température est d'environ 50° C à environ 150° C de préférence d'environ 50° C à environ 120° C, voire d'environ 50° C à environ 110° C. Dans le cas d'une zéolithe, l'étape d'alkylation est en général réalisée à une température comprise entre environ 50° C et environ 200° C, de préférence comprise entre environ 50° C et environ 180° C, et de manière plus préférée comprise entre 80° C et 150° C.

Le rapport molaire oléfines sur la somme (thiophène + composés thiophéniques) présents dans la coupe est d'environ 0,1 à environ 2000 mole/mole de préférence d'environ 0,5 à environ 1000 mole/mole.

10 La pression de cette étape est telle que la charge se trouve sous forme liquide dans les conditions de température et de pression soit à une pression habituellement supérieure à 0,5 MPa. Dans un premier aspect de l'invention, la coupe (η'), issue de l'alkylation, est envoyée par la ligne 11 dans une colonne de distillation ou dans toute autre unité F de séparation connue de l'homme du métier pour permettre sa séparation en au moins deux fractions (étape f) :

- 15 - une coupe λ (ligne 12) de point initial 60° C et de point final d'environ 90° C à environ 180° C telle que par exemple une coupe 60° C-180° C (voire 60° C-150° C ou 60° C-100° C appauvrie en composés thiophéniques et en mercaptans donc appauvrie en soufre qui est recueillie par la ligne 12,
- une coupe μ (ligne 13) dont le point initial correspond au point final de la coupe précédente, par exemple les températures d'ébullition de cette coupe μ sont supérieures à 100° C (voire 150° C ou 180° C). Cette coupe est envoyée dans une unité G d'hydrocraquage (étape g)).
- 20

La coupe μ , arrivant par la ligne 13, va être mélangée à de l'hydrogène introduit par la ligne 14. Ce mélange rentre dans l'unité G d'hydrocraquage qui contient un catalyseur acide. Ce catalyseur peut être indifféremment une résine, une zéolithe, une argile, une silice-alumine ou tout silico-aluminate.

- 25 La vitesse volumique horaire : volume de charge injecté par heure sur le volume de catalyseur est préférentiellement d'environ 0,1 à environ 10 h⁻¹ (litre/litre/heure) et plus préférentiellement d'environ 0,5 à environ 4 h⁻¹. Plus précisément, cette étape g) d'hydrocraquage est habituellement effectuée en présence d'au moins un catalyseur acide choisi dans le groupe formé par les silice-alumines, les silicoaluminates les titanosilicates, les mixtes alumine titane, les argiles, les résines,
- 30 les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique organosoluble ou aquosoluble (choisi le plus souvent dans le groupe formé par les alkyls et/ou les alcoxy métaux d'au moins un élément des groupes IVA, IVB, VA, tels que titane, zirconium silicium, germanium, étain, tantale, niobium) sur au moins un oxyde minéral tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices-alumines, les silices titane, les silices zircone ou tout autre

solide acide. Le catalyseur que l'on emploie peut également contenir des métaux généralement sous forme de sulfures tels que par exemple des métaux non nobles du groupe VIII et/ou des métaux du groupe VIB. Parmi ces métaux ceux les plus souvent employés sont le nickel, le cobalt, le molybdène et le tungstène. Un mode particulier de l'invention peut consister à mettre en œuvre un mélange physique d'au moins deux catalyseurs tels que ceux mentionnés ci-avant dans des proportions volumique variant de 95/5 à 5/95 préférentiellement 85/15 à 15/85 et très préférentiellement 70/30 à 30/70. On peut également utiliser de l'acide sulfurique supporté ou de l'acide phosphorique supporté. Dans ce cas le support est habituellement un support minéral tel que par exemple l'un de ceux cité ci-devant et plus particulièrement la silice, l'alumine ou une silice-alumine.

La température pour cette étape est d'environ 30° C à environ 500°C, souvent d'environ 60° C à environ 400° C et le plus souvent d'environ 100° C à environ 400° C, voire environ 200° C à environ 400° C selon le type de catalyseur ou la force de l'acidité du catalyseur. Ainsi pour une zéolithe Y, la température est d'environ 80° C à environ 400° C de préférence d'environ 100° C à environ 380° C, voire environ 130° C à environ 360° C ou même 200° C à 350° C.

Pour une silice, une alumine ou une silice-alumine, la température est généralement comprise entre environ 200° C et environ 400° C, de préférence comprise entre environ 220° C et environ 400° C, de manière plus préférée comprise entre environ 240° C et environ 390° C.

Dans le cas de l'acide sulfurique ou phosphorique supporté, la température d'hydrocraquage est généralement comprise entre environ 200° C et environ 400° C, de préférence entre environ 220° C et environ 390° C et de manière plus préférée comprise entre environ 220° C et 380° C.

Ainsi, de préférence, l'hydrocraquage est réalisé à une température supérieure à 200° C, quelque soit le solide acide utilisé, alors que l'étape d'alkylation est réalisée à une température de préférence inférieure à 200° C et de manière plus préférée inférieure à 190° C voire à 180° C quelle que soit la nature du solide acide.

Cette unité d'hydrocraquage va transformer les di-alkyls thiophènes, précédemment formés dans l'unité E d'alkylation de l'étape e) en thiophène et en isoparaffines légères ou isomériser les di-alkyls thiophènes. En effet, ces composés di-alkyls thiophènes sont des composés très encombrés stériquement et où le soufre est peu sensible à l'hydrogénolyse. Après hydrocraquage ou isomérisation le thiophène formé est alors facilement hydrogénolysé au moyen d'un hydrotraitement classique connu de l'homme du métier au cours de l'étape h) subséquente. Les produits en sortie de l'unité G d'hydrocraquage (étape g)) sont envoyés, par la ligne 15, après mélange avec la coupe ϕ définie précédemment provenant de la ligne 8 et de l'hydrogène provenant de la ligne 16 dans une zone H d'hydrotraitement classique (étape h)). L'étape h) d'hydrotraitement est habituellement

effectuée en présence d'un catalyseur classique d'hydrotraitement choisi de préférence dans le groupe formé par les catalyseurs comprenant un support minéral (tel que par exemple la silice, l'alumine ou une silice-alumine) et comprenant au moins un métal de préférence non noble du groupe VIII (par exemple nickel, cobalt) et/ou au moins un métal du groupe VIB (par exemple molybdène, tungstène). Le plus souvent le catalyseur comprendra un support à base d'alumine, au moins un métal non noble du groupe VIII et au moins du groupe VIB. On utilisera par exemple un catalyseur comprenant sur un support d'alumine, du cobalt et du molybdène.

L'essence totale, résultant du mélange des coupes adéquates, c'est-à-dire des coupes alimentées par les lignes 6, 12 et 17, contient habituellement moins de 50 ppm en poids de soufre (elle contient souvent moins de 40 ppm en poids de soufre).

Le présent procédé permet de traiter les charges contenant des composés azotés contrairement aux procédés selon l'art antérieur. Le point de coupe de l'étape d) est adapté en fonction de la teneur en composés azotés basiques admissible sur le catalyseur acide de l'étape e). Ces composés azotés basiques se retrouvent ainsi dans la fraction lourde sortant de la zone D de séparation de l'étape d) par la ligne 8.

Les composés azotés plus lourds dont le plus léger est la pyridine ont une température d'ébullition supérieure à 110° C. Ils sont donc éliminés par exemple par distillation (étape d), ligne 8). Ils se retrouvent en fond de colonne et sont envoyés directement à l'hydrotraitement (étape h)).

La charge η qui est alors envoyée à l'alkylation (préférentiellement une coupe 60° C-180° C ou 60° C-150° C ou 60° C-115° C) se trouve alors débarrassée, presque en totalité, des composés azotés basiques, de préférence sans qu'il ait été nécessaire de faire appel à un lavage à l'acide ou à un lit de garde. On ne sortirait cependant pas du cadre de la présente invention en effectuant un traitement de la charge avant son introduction dans la zone d'alkylation permettant d'éliminer les composés azotés et en particulier les composés azotés basiques qu'elle renferme éventuellement encore.

Le présent procédé présente ainsi des avantages par rapport aux procédés de l'art antérieur :

- vis à vis des problèmes liés aux composés azotés : en particulier dans le cas des mises en œuvres particulières décrites en liaison avec la figure 1 il n'est plus indispensable de traiter préalablement la charge en vue de l'élimination des composés azotés basiques par exemple par un lavage acide et/ou par une adsorption dans un lit de garde avant son introduction dans la zone d'alkylation puisque ces composés sont séparés par exemple par distillation et que la coupe introduite dans la zone d'alkylation n'en contient pratiquement plus. Une éventuelle élimination des composés azotés résiduels par exemple par adsorption ou par lavage serait par ailleurs facilitée par la faible concentration de ceux-ci dans la coupe à traiter selon l'invention.

- vis à vis des problème liés aux dioléfinés : ainsi, par exemple dans le procédé décrit par le brevet US 6,048,451 la coupe est envoyée directement en alkylation sur catalyseur acide. Or, l'homme de l'art sait que les dioléfinés ont la fâcheuse tendance à polymériser et à faire des gommes bouchant ainsi les réacteurs et les échangeurs, ce qui n'est pas le cas dans les mises en 5 œuvres décrites en liaison par exemple avec la figure 1 puisque ces dioléfinés sont hydrogénées sélectivement avant l'étape d'alkylation
- vis à vis des problème liés aux oléfinés : selon l'enseignement du brevet US 6,048,451, l'intégralité de la coupe pétrolière est envoyée en alkylation, donc les oléfinés légers vont, en présence du catalyseur acide employé pour l'alkylation, au moins en partie dimériser. Cette 10 dimérisation va se traduire dans l'effluent par une diminution de l'indice d'octane. Or dans le procédé selon l'invention, avant l'alkylation, une coupe PI-60° C (PI point initial de la distillation) est séparée, qui est riche en oléfinés et plus particulièrement en oléfinés légers (en particulier celles en C5). Donc, le problème de la dimérisation ne se pose pas. En effet, les oléfinés restant dans la coupe 60° C-180° C ont des longueurs de chaînes plus grandes donc des 15 vitesses de dimérisation plus faibles d'où un impact plus faible sur l'indice d'octane. Le procédé de la présente invention permet ainsi d'obtenir des pertes plus faibles en octane que celles décrites dans le brevet US 6,048,451.
- vis à vis des problème liés à l'hydrotraitement des alkyls thiophènes : certains alkyls thiophènes sont des composés difficilement hydrogénolysables. Le procédé selon l'invention présente ainsi 20 l'avantage de leur transformation par hydrocraquage et/ou isomérisation en des composés plus facilement hydrogénolysables.

EXEMPLES

Les exemples ci-dessous illustrent l'intérêt d'un mode de mise en œuvre de la présente invention et en particulier de l'étape d'hydrocraquage (étape g) avant l'étape d'hydrotraitement (étape h). Il a 25 donc été comparé à iso-performance en hydrodésulfuration des fractions lourdes issues des deux étapes de distillation (étapes d et f) selon deux modes de réalisation différents : le premier non conforme à l'invention ne comprenant pas d'étape d'hydrocraquage et le second conforme à la présente invention comprenant une étape d'hydrocraquage.

Le premier mode de réalisation (I), non conforme à la présente invention ne comprend pas l'étape 30 d'hydrocraquage. Dans ce cas l'effluent sortant de la zone d'alkylation (étape e) est envoyé dans une zone de séparation (étape f) à partir de laquelle on récupère une fraction légère et une fraction lourde qui est envoyée directement dans une étape d'hydrotraitement (étape h).

Le deuxième mode de réalisation (II), conforme à la présente invention comprend une étape d'hydrocraquage. Dans ce cas l'effluent sortant de la zone d'alkylation (étape e) est envoyée dans

une zone de séparation (étape f) à partir de laquelle on récupère une fraction légère et une fraction lourde qui est envoyée dans une étape d'hydrocraquage (étape g). L'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage est ensuite envoyé dans la zone d'hydrotraitement (étape h).

Dans les deux cas, la charge utilisée a d'abord été hydrogénée (étape a) puis a été distillée en trois coupes (étapes b et d). La coupe de cœur est ensuite alkylée (étape e) puis fractionnée (étape f). Dans l'exemple non conforme à la présente invention, la fraction lourde issue de l'étape f est mélangée à la fraction lourde issue de l'étape d puis la totalité du flux obtenu est hydrotraitée. Dans l'exemple conforme à la présente invention, la fraction lourde issue de l'étape f est d'abord hydrocraquée avant d'être mélangée à la fraction lourde issue de l'étape d puis la totalité du flux obtenu est hydrotraitée. Pour chacune des étapes, les caractéristiques des charges, des effluents ainsi que les conditions opératoires appliquées sont décrites ci-dessous. Les numérotations des coupes correspondent à celles mentionnées sur la figure 1.

Etape a

La charge, dont les caractéristiques figurent dans le tableau 1, a été traitée avec un catalyseur commercial vendue par la société AXENS sous la référence commerciale HR945 sous 25 bar de pression totale, avec une VVH de 6 h⁻¹, un rapport des débits hydrogène / charge de 5 l/l et une température de 170°C. Les caractéristiques de l'effluent obtenu figurent également dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques de la charge et de l'effluent lors de l'étape a :

	Charge	Effluent
Intervalle de distillation	PI – 220°C	PI – 220°C
d ₁₅	0,7573	0,7589
Soufre (ppm)	440	452
Mercaptans (ppm)	19	9
MAV	9,1	0,8
NBr	60,0	59,5
RON	92,6	92,5
MON	81,0	81,0

Où :

- MAV est le taux d'acide maléïque (Maleic Anhydride Value selon la terminologie anglo-saxonne) qui permet selon une technique connue de l'homme du métier d'estimer le taux de dioléfines,
- 5 - NBr est l'indice de brome qui permet selon une technique connue de l'homme du métier d'estimer le taux d'oléfines présents,
- RON est l'indice d'octane recherche (Research Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne),
- MON est l'indice d'octane moteur (Motar Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne).

Cette étape permet d'éliminer les dioléfines afin de prévenir tout bouchage de l'unité et de préserver les catalyseurs en aval. Elle permet également d'alourdir les mercaptans légers.

Etapes b et d

L'effluent de l'étape a est distillé en trois coupes dont les caractéristiques figurent dans le tableau 2.

15 Tableau 2 : Caractéristiques de la charge et des trois coupes obtenues lors des étapes b et d

	Charge	Coupe β	Coupe η	Coupe ϕ
Intervalle de distillation	PI – 220°C	PI – 55°C	55 – 140°C	140 – 220°C
d_{15}	0,7589	0,6508	0,7368	0,8466
Rendement (% pds)	100	19	46	35
Soufre (ppm)	452	3	311	886
Mercaptans (ppm)	9	0	9	15
NBr	59,5	115,0	63,5	18,5

Où PI est le point initial de distillation typique des essences stabilisées

- La coupe légère (coupe β ou coupe 4 selon la figure 1) ne contient presque plus de soufre et ne contient plus de mercaptans. Elle peut alors être directement intégrée au pool essence. La coupe
- 20 intermédiaire (coupe η ou coupe 9) est envoyée dans l'étape d'alkylation (étape e) et la coupe lourde (coupe ϕ ou coupe 8) est envoyée dans l'étape d'hydrotraitement (étape h).

Etape e

La coupe η (ou coupe 9) dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau 3, a été traitée avec un catalyseur de type résine échangeuse d'ion à base d'Amberlyst 15 sous 20 bar de pression totale, avec une VVH de 1 h^{-1} et une température de 110°C . Les caractéristiques de l'effluent (coupe 11) obtenu figurent également dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques de la charge et de l'effluent lors de l'étape e

	Charge	Effluent
Intervalle de distillation	55 – 140°C	55 – 240°C
d_{15}	0,7368	0,7642
Soufre (ppm)	311	315
NBr	63,5	54,0

Dans cette étape, la réaction principale est l'alkylation des composés de type thiophène et méthylthiophènes. Des réactions parasites d'alkylation des hydrocarbures conduisent à une modification de l'intervalle de distillation de la charge.

Etape f

L'effluent de l'étape e est distillé en deux coupes dont les caractéristiques figurent dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques de la charge et des deux coupes obtenues lors de l'étape e

	Charge	Coupe λ	Coupe μ
Intervalle de distillation	55 – 240°C	55 - 100°C	100 – 240°C
d_{15}	0,7642	0,6975	0,8730
Rendement (% pds)	100	62	38
Soufre (ppm)	315	19	791
NBr	54,0	67,5	32

La teneur en soufre de la fraction légère (coupe λ ou coupe 12) est suffisamment faible pour que cette coupe soit directement intégrée au pool essence. La fraction lourde (coupe μ ou coupe 13) nécessite un hydrotraitement. Dans le cas non conforme à la présente invention, cette coupe μ est mélangée à la coupe ϕ (coupe 8) issue de l'étape d) avant d'être hydrotraitée. Dans le cas conforme à la présente invention, la coupe μ ou coupe 13 est hydrocraquée avant d'être mélangée à la coupe ϕ , puis hydrotraitée.

Etape g (cas conforme)

La coupe μ , dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau 5, a été traitée avec un catalyseur acide composé de 10% de zéolithe Y et de 90% d'alumine, sous une pression de 20 bar, une température de 350°C, un rapport des débits hydrogène/charge de 150 litre/litre, et une VVH de 1h⁻¹. Dans ces conditions, les principales réactions observées sont des réactions d'isomérisation et de craquage des alkylthiophènes lourds. Les caractéristiques de l'effluent (coupe 15) obtenu figurent également dans le tableau-5.

15 Tableau 5 : Caractéristiques de la charge et de l'effluent lors de l'étape g

	Charge	Effluent
Intervalle de distillation	100 – 240°C	80 – 220°C
d ₁₅	0,8730	0,8528
Soufre (ppm)	791	776
NBr	32	30,5

Lors de cette étape, les composés soufrés à haut point d'ébullition provenant de l'alkylation des composés thiophéniques lors de l'étape e sont isomérisés et légèrement craqués ce qui facilite leur hydrogénolyse lors de l'étape d'hydrotraitement (étape h).

Etape h

La coupe ϕ (provenant de l'étape d, coupe 8) est directement mélangée à la coupe μ (provenant de l'étape f, coupe 13) dans le mode de réalisation non conforme à la présente invention et à la coupe hydrocraquée (issue de l'étape g, coupe 15) dans le mode de réalisation conforme à la présente invention. Dans les mélanges (16), la coupe ϕ représente 67 % et la coupe hydrocraquée (coupe 15,

figure 1) ou non représente 33 %. Les caractéristiques des deux mélanges à hydrotraiter figurent dans le tableau 6.

La charge I est non conforme à l'invention, c'est à dire qu'elle n'a pas subi l'étape g) d'hydrocraquage. La charge II est conforme à l'invention, c'est à dire qu'elle a subi l'étape g) d'hydrocraquage

Tableau 6 : Caractéristiques des charges traitées dans l'étape h

	Charge I	Charge II
Mode de réalisation	non conforme	conforme
Intervalle de distillation	100 – 240°C	80 – 220°C
d ₁₅	0,8554	0,8487
Soufre (ppm)	854	849
NBr	23,0	22,5

Globalement, les deux charges I et II présentent des caractéristiques très voisines. Dans les deux cas, le catalyseur utilisé lors de l'étape d'hydrotraitement est un catalyseur à base de sulfure de cobalt et de molybdène déposés sur alumine. Les conditions opératoires appliquées lors de l'hydrotraitement selon les charges ainsi que les caractéristiques des effluents obtenus sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Conditions opératoires et caractéristiques des effluents (17) obtenus lors de l'étape h

	Premier mode de réalisation non conforme à l'invention	Deuxième mode de réalisation conforme à l'invention
Étape d'hydrocraquage	non	oui
Charge	I	II
T (°C)	310	280
P _{totale} (bar)	20	20
VVH (l/l/h)	2	4
H ₂ /HC (l/l) (hydrotraitement)	300	300
d ₁₅	0,8591	0,8454
S _{effluent} (ppm)	20	20
NBr _{effluent}	7,0	14,0

Ces résultats montrent qu'en opérant sans étape d'hydrocraquage (cas du premier mode de réalisation), les conditions opératoires nécessaires à l'étape d'hydrotraitement pour atteindre une teneur en soufre dans les effluents de 20 ppm, sont très sévères (haute température et faible VVH). Compte tenu de ces conditions opératoires, l'hydrodésulfuration s'accompagne d'une forte hydrogénation des oléfines présentes. Avec l'étape d'hydrocraquage préalable à l'étape d'hydrotraitement, les composés soufrés à haut point d'ébullition formés lors de l'étape d'alkylation (étape e) sont isomérisés et un peu craqués ce qui facilite leur hydrogénolyse dans l'étape d'hydrotraitement. De ce fait, pour atteindre une même teneur de soufre dans les effluents, les conditions opératoires appliquées lors de l'étape d'hydrotraitement sont nettement plus douces.

Finalement, tous les flux sortant de ce schéma de procédé, à savoir la coupe β (4) issue de l'étape b, la coupe λ (12) issue de l'étape f et l'effluent hydrotraité issu de l'étape h (17), sont mélangés. Les caractéristiques du mélange selon les deux modes de réalisation figurent dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques des mélanges

	Mélange I	Mélange II
Mode de réalisation	non conforme	conforme
Intervalle de distillation	PI – 240°C	PI – 220°C
d ₁₅	0,7735	0,7663
Soufre (ppm)	17	16
NBr	45,0	48,0
RON	90,4	91,1
MON	80,2	80,7

Par rapport à la charge entrée dans l'étape a, dans les deux modes de réalisation, la désulfuration globale est d'environ 96 %. Dans le mode II conforme à la présente invention (avec l'étape d'hydrocraquage g), la perte d'octane associée est de 0,9 en ΔFON ($= \Delta (\text{RON} + \text{MON}) / 2$) alors que dans le mode I non conforme, la perte d'octane associée est de 1,5 en ΔFON , c'est-à-dire nettement plus élevée.

En résumé, la présente invention concerne un procédé de désulfuration d'une charge renfermant du thiophène ou des composés thiophéniques permettant de travailler sur une charge renfermant éventuellement des composés azotés comprenant les étapes suivantes :

La charge est généralement choisie dans le groupe constitué par les effluents d'une unité de craquage catalytique, de craquage à la vapeur ou de production de coke (coking selon la terminologie anglo-saxonne).

De préférence, le catalyseur d'alkylation est un catalyseur acide choisi dans le groupe constitué par les acides phosphoriques ou sulfuriques supportés par les zéolithes, les silices-alumines et les résines échangeuses d'ions.

De préférence également on désulfure des coupes hydrocarbonées de points d'ébullition inférieurs à 350° C et souvent inférieurs à 275° C contenant de préférence à la fois des oléfines, de préférence au moins 3 % poids et au plus 90 % poids, et du soufre, de préférence au moins 5 ppm et habituellement au plus 3 % poids, avec l'enchaînement des étapes suivantes:

au moins une unité d'alkylation,

au moins une unité de distillation,
au moins une unité d'hydrocraquage et
au moins une unité d'hydrotraitement.

De préférence encore, la distillation est effectuée après l'alkylation, mais également la distillation
5 peut être effectuée en même temps que l'alkylation dans une colonne catalytique. On peut aussi
effectuer une distillation avant l'étape d'alkylation qui permet alors de diminuer fortement la teneur
en composé azotés de la charge qui est introduite dans l'unité d'alkylation.

L'unité d'hydrotraitement peut être située après au moins une étape de distillation et avant au moins
une étape d'hydrocraquage.

10 De préférence encore, le thiophène et/ou les composés thiophéniques sont alkylés sur un catalyseur
acide en présence d'oléfines possédant au moins 2 atomes de carbone et de préférence au plus 10
atomes de carbone ; le rapport molaire oléfine sur la somme thiophène + composés thiophéniques
étant généralement compris entre 0,1 à 2000 moles par mole et de préférence 0,5 à 1000 mole/mole,
la pression de l'unité d'alkylation étant plus particulièrement d'au moins 0,5 MPa. Souvent la
15 pression de cette étape est d'environ 0,5 MPa à environ 10 MPa et le plus souvent d'environ 1 MPa
à environ 5 MPa.

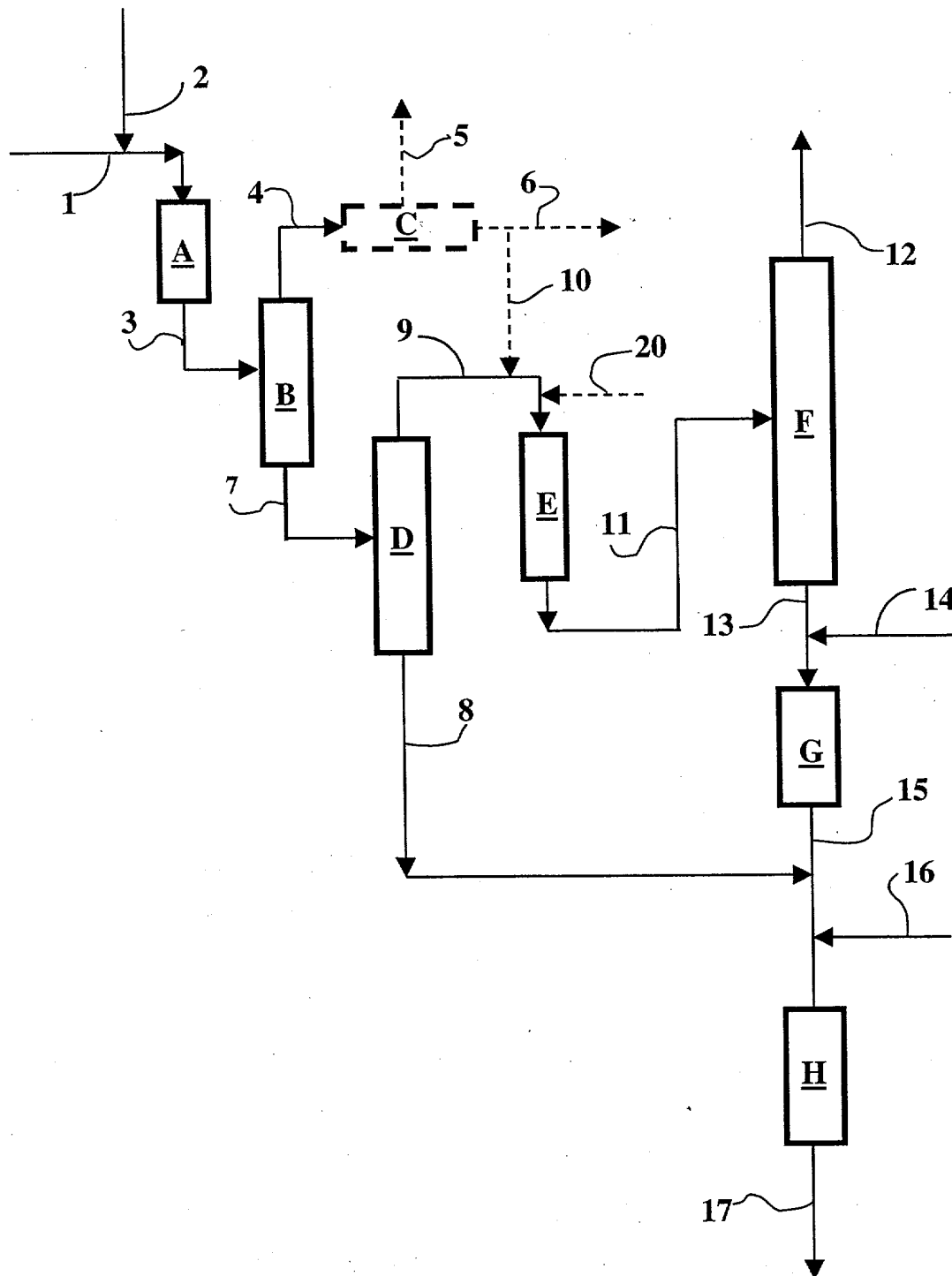
De préférence le catalyseur d'hydrocraquage est un catalyseur acide choisi dans le groupe constitué
par les zéolithes, les silices-alumines, les argiles et les résines acides.

REVENDEICATIONS

- 1 Procédé de désulfuration d'une charge renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques comprenant les étapes suivantes :
 - 5 e) alkylation du thiophène et/ou des composés thiophéniques contenus dans la charge introduite dans cette étape e) par au moins une oléfine dans une zone E d'alkylation,
 - f) fractionnement dans une zone F de fractionnement d'au moins une partie de l'effluent (coupe η') d'alkylation de l'étape e) en au moins deux fractions : une coupe légère (λ) appauvrie en soufre que l'on récupère et en une coupe lourde (μ) enrichie en alkyl thiophènes et en composés alkyl thiophéniques,
 - 10 g) hydrocraquage, d'au moins une partie de la coupe lourde (μ) issue de l'étape f) de fractionnement, dans une zone G d'hydrocraquage, des alkyl-thiophènes et des composés alkyl-thiophéniques contenus dans ladite fraction de cette coupe lourde introduite dans cette étape g)
 - h) hydrotraitement, d'au moins une partie de l'effluent issu de la zone G d'hydrocraquage, dans
15 une zone H d'hydrotraitement à partir de laquelle on récupère une coupe appauvrie en soufre.
- 2 Procédé selon la revendication 1 comprenant avant l'étape e) d'alkylation au moins une étape de fractionnement de la charge renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques en au moins trois fractions :
 - une fraction lourde qui est envoyée directement à l'étape h) d'hydrotraitement,
 - 20 • une fraction légère renfermant des oléfines légères ayant moins de 7 atomes de carbone dans leur molécule,
 - une fraction intermédiaire renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques que l'on envoie dans l'étape e) d'alkylation.
- 3 Procédé selon la revendication 1 comprenant avant l'étape e) d'alkylation
 - 25 • une étape b) de fractionnement dans lequel la charge est introduite dans une zone de fractionnement à partir de laquelle on récupère au moins une fraction légère β et au moins une fraction lourde γ ,
 - une étape d) de fractionnement de la fraction lourde γ issue de l'étape b) en une coupe légère η que l'on envoie dans l'étape e) d'alkylation et au moins une coupe lourde ϕ que
30 l'on envoie dans l'étape h) d'hydrotraitement.

- 4 Procédé selon la revendication 3 dans lequel la fraction légère β issue de l'étape b) est envoyée dans une zone de séparation gaz/liquide (étape c)) à partir de laquelle on récupère une fraction gazeuse et une fraction liquide contenant des oléfines, une fraction comprenant de 0 et 100 % desdites oléfines étant ensuite envoyée à l'étape e) d'alkylation.
- 5 5 Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'oléfine utilisée dans l'étape e) d'alkylation était au moins en partie présente dans la charge renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques.
- 6 Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel au moins une partie de l'oléfine utilisée dans l'étape e) d'alkylation provient d'une source extérieure d'oléfines.
- 10 7 Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la charge est choisie dans le groupe constitué par les effluents d'une unité de craquage catalytique, de craquage à la vapeur ou de production de coke.
- 8 Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape e) d'alkylation est effectuée en présence d'un catalyseur acide d'alkylation choisi de préférence dans le groupe formé par les acides phosphoriques ou sulfuriques supportés, les zéolithes, les silices-alumines et les résines échangeuses d'ions.
- 15 9 Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'étape g) d'hydrocraquage est effectuée en présence d'un catalyseur acide choisi de préférence dans le groupe constitué par les zéolithes, les silices-alumines, les argiles et les résines acides.
- 20 10 Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel l'étape h) d'hydrotraitement est effectuée en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs comprenant un support minéral et au moins un métal non noble du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB.
- 11 Procédé de désulfuration selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la charge traitée est une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition inférieurs à 350°C et contenant à la fois des oléfines, au moins 3% poids et au plus 90% poids, et du soufre, au moins 5 ppm et au plus 3% poids.
- 25 12 Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 pour lequel le thiophène et/ou les composés thiophéniques sont alkylés sur un catalyseur acide en présence d'oléfines possédant au moins 2 atomes de carbone et au plus 10 atomes de carbone; le rapport molaire oléfine sur la somme thiophène + composés thiophéniques étant compris entre 0,1 à 2000 mole par mole.
- 30 13 Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 pour lequel la pression de l'unité d'alkylation est d'au moins 0,5 MPa.

- 14 Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 de désulfuration d'une charge renfermant du thiophène ou des composés thiophéniques comprenant en outre :
- a) une étape d'hydrogénation sélective effectuée dans des conditions permettant de réduire la teneur initiale de la charge en dioléfines,
- 5 b) une étape de fractionnement dans une zone de distillation de l'effluent issu de l'étape a) en une fraction lourde qui sera ensuite désulfurée et en une fraction plus légère renfermant du thiophène et/ou des composés thiophéniques,
- c) une étape d'alkylation du thiophène et/ou des composés thiophéniques présents dans la fraction plus légère issue de l'étape b) par au moins une oléfine,
- 10 d) une étape mise en œuvre avant l'étape e) d'alkylation dans laquelle la charge pénétrant dans la zone d'alkylation est préalablement débarrassée d'au moins en partie des composés azotés généralement basiques qu'elle renferme.
- 15 Procédé selon la revendication 14 dans lequel pour éliminer au moins en partie les dits composés azotés basiques, on opère en milieu acide.
- 15 16 Procédé selon la revendication 14 ou 15 dans lequel l'élimination d'au moins une partie des dits composés azotés basiques est effectuée en aval ou en amont de l'étape b) de fractionnement.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2835530

N° d'enregistrement
national

FA 617962

FR 0201531

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 01 96498 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;BRIOT PATRICK (FR); COUPARD VINCENT (FR);) 20 décembre 2001 (2001-12-20) * revendications 1-3,6-8,12-16 *	1,2,5,7, 8,11-15	C10G69/12
A	EP 1 077 247 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 21 février 2001 (2001-02-21) * revendications 1,2 * * page 4, alinéa 23 * * page 7, alinéa 38 * * page 9, alinéa 50 - alinéa 52 *	1,5,7-9, 13,14	
A	US 5 863 419 A (ALEXANDER BRUCE D ET AL) 26 janvier 1999 (1999-01-26) * revendications 1,10-14 * * colonne 8, ligne 33 - colonne 9, ligne 33 * * colonne 10, ligne 10 - colonne 11, ligne 65 * * colonne 12, ligne 54 - ligne 58 *	1,6-8, 11-16	
A	US 5 599 441 A (COLLINS NICK A ET AL) 4 février 1997 (1997-02-04) * colonne 5, ligne 30 - ligne 35 *	1-7,13, 17,22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C10G
A	US 6 024 865 A (ALEXANDER BRUCE D ET AL) 15 février 2000 (2000-02-15) * revendications 1-3,12,19,20 *	1,8,15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 décembre 2002		De Herdt, 0	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0201531 FA 617962

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-12-2002**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0196498	A	20-12-2001	FR 2810044 A1	14-12-2001
			FR 2810333 A1	21-12-2001
			FR 2810334 A1	21-12-2001
			FR 2810671 A1	28-12-2001
			FR 2812654 A1	08-02-2002
			WO 0196498 A1	20-12-2001
EP 1077247	A	21-02-2001	FR 2797639 A1	23-02-2001
			EP 1077247 A1	21-02-2001
			JP 2001055584 A	27-02-2001
			US 2002153280 A1	24-10-2002
US 5863419	A	26-01-1999	US 6048451 A	11-04-2000
			EP 0938529 A1	01-09-1999
			JP 2001508829 T	03-07-2001
			WO 9909117 A1	25-02-1999
			AU 6026098 A	03-08-1998
			CA 2248159 A1	16-07-1998
			EP 0902822 A1	24-03-1999
			JP 2000507303 T	13-06-2000
			WO 9830655 A1	16-07-1998
US 5599441	A	04-02-1997	AUCUN	
US 6024865	A	15-02-2000	AU 746953 B2	09-05-2002
			AU 6026299 A	27-03-2000
			EP 1029025 A2	23-08-2000
			JP 2002524608 T	06-08-2002
			WO 0014182 A2	16-03-2000