

(19)



(11)

EP 1 849 850 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
30.03.2022 Bulletin 2022/13

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C10G 65/16 (2006.01) C10G 45/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07290436.0**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C10G 45/02; C10G 2400/02

(22) Date de dépôt: **10.04.2007**

(54) **PROCÉDÉ DE DÉSULFURATION D'ESSENCES OLÉFINIQUES COMPRENANT AU MOINS DEUX ÉTAPES DISTINCTES D'HYDRODÉSULFURATION**

VERFAHREN ZUR RAFFINATION VON OLEFINISCHEN BENZINSTOFFEN MIT MINDESTENS
ZWEI VERSCHIEDENEN PHASEN DER HYDRORAFFINATION

METHOD OF DESULPHURATING OLEFIN GASOLINES COMPRISING AT LEAST TWO DISTINCT
HYDRODESULPHURATION STEPS

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

- **Debuisschert, Quentin**
92500 Rueil-Malmaison (FR)
- **Picard, Florent**
69360 Communay (FR)

(30) Priorité: **24.04.2006 FR 0603630**

(74) Mandataire: **IFP Energies nouvelles**
Département Propriété Industrielle
Rond Point de l'échangeur de Solaize
BP3
69360 Solaize (FR)

(43) Date de publication de la demande:
31.10.2007 Bulletin 2007/44

(73) Titulaire: **IFP Energies nouvelles**
92500 Rueil-Malmaison (FR)

(56) Documents cités:
EP-A1- 1 002 853 US-A- 3 830 731
US-A- 4 131 537 US-A- 4 990 242

(72) Inventeurs:
• **Pucci, Annick**
78290 Croissy-sur-Seine (FR)

EP 1 849 850 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Champ de l'invention

[0001] L'invention est relative à un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre et en mercaptans qui comprend au moins deux étapes d'hydrodésulfuration opérées en parallèle sur deux coupes distinctes de l'essence. Ce procédé comprend éventuellement une section unique de purification et de recyclage de l'hydrogène. Une étape d'hydrodésulfuration correspond à une ou plusieurs sections d'hydrodésulfuration. Une section d'hydrodésulfuration correspond à un ou plusieurs lits.

Description de la problématique

[0002] La production de carburants pour les moteurs essences ou diesel répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue de façon importante leur teneur en soufre. En effet, les normes environnementales contraignent les raffineurs à abaisser la teneur en soufre dans le pool essence et gazole à des valeurs inférieures ou au plus égales à 50 ppm en 2005, et qui devront être ramenées à 10 ppm au premier janvier 2009 au sein de la communauté européenne.

[0003] La charge à traiter est généralement une coupe essence contenant du soufre telle que par exemple une coupe essence issue d'une unité de cokéfaction (coking), de viscoréduction (visbreaking), de vapocraquage ou de craquage catalytique (FCC). Ladite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique dont l'intervalle de distillation est compris entre 0°C et 300°C et de préférence entre 0°C et 250°C. Dans la suite du texte on parlera de manière générale d'essence de craquage catalytique en élargissant cette définition à des essences pouvant contenir en plus d'une partie d'essence de craquage catalytique, des fractions d'essence issues d'autres unités de conversion.

[0004] Les essences de craquage catalytique peuvent constituer 30% à 50 % en volume du pool essence et présentent généralement des teneurs en mono-oléfines et en soufre élevées. Or le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90%, à l'essence issue du craquage catalytique. La désulfuration des essences, et principalement des essences de FCC, est donc d'une importance cruciale pour le respect des normes en vigueur et à venir. Toutefois, les mono-oléfines contenues dans l'essence contribuent de façon important à leur indice d'octane. Afin de maintenir l'indice d'octane des essences de craquage oléfinique à des valeurs élevées, il est nécessaire de limiter le taux d'hydrogénation des mono-oléfines lors du traitement des essences par hydrodésulfuration. Pour cela, des procédés dits d'hydrodésulfuration sélective ont été mis au point.

[0005] De plus, les essences désulfurées doivent également satisfaire aux spécifications en terme de pouvoir corrosif. Le pouvoir corrosif des essences est essentiellement dû à la présence de composés soufrés acides tels que les mercaptans. Les essences désulfurées doivent donc contenir peu de mercaptans pour limiter leur corrosivité. Or, il est maintenant connu que dans les unités d'hydrodésulfuration sélective des essences oléfiniques l'H₂S présent dans le réacteur peut réagir avec les mono-oléfines non hydrogénées pour former des mercaptans. La fraction de mercaptans dans l'essence produite est généralement d'autant plus élevée que la teneur en soufre de l'essence est faible. Pour minimiser la teneur en mercaptans, il est en général préférable de travailler avec un fort débit d'hydrogène. Toutefois ceci induit des coûts important au niveau du compresseur, du recyclage et de la purification de l'hydrogène. Afin de répondre à ce problème, la présente invention présente une solution permettant de limiter la consommation énergétique du compresseur, tout en diminuant la teneur en mercaptans et en augmentant l'indice d'octane pour une teneur en soufre de l'essence désulfurée constante.

[0006] Par ailleurs l'évolution contrastée des marchés automobiles dans le monde pousse les raffineurs à rechercher la flexibilité maximale et donc la possibilité de maximiser la production de coupe gazole pour les véhicules à moteur diesel ou la production d'essence selon les circonstances. Ainsi, il peut être très avantageux, pour un raffineur, de disposer de la possibilité la plus économique possible d'envoyer la fraction lourde de l'essence, soit vers le pool essence, soit vers le pool distillats moyens en fonction de ses besoins.

[0007] En résumé, la présente invention propose une nouvelle solution pour répondre de manière économique à la triple problématique de la réduction de la teneur en soufre dans les carburants, de la limitation de la teneur en mercaptans dans les essences à faible teneur en soufre, et de la souplesse d'orientation de la production de carburants vers les coupes essences ou distillats moyens selon les besoins du marché. Par ailleurs, dans le contexte actuel de réduction des émissions de gaz à effet de serre, il est important d'intégrer à toute nouvelle idée la problématique du contrôle de la consommation énergétique. Le schéma de procédé décrit dans le cadre de cette invention est innovant car il permet de traiter, simultanément la triple problématique décrite ci-dessus, tout en limitant la consommation énergétique due à la nécessaire compression de l'hydrogène qui est recyclé dans les étapes d'hydrodésulfuration. On vise à obtenir des essences dont les couples indice d'octane recherche (RON), teneur en soufre [S] sont tels que RON• 90,70 et [S]• 50ppm, de préférence RON• 90,70 et [S]• 37ppm, de manière plus préférée RON• 90,75 et [S]• 35ppm et de manière

très préférée RON• 90,80 et [S]<31ppm. De préférence, chaque couple sera associé à un indice d'octane moteur (MON) tel que MON• 79,45, de préférence tel que MON• 79,50, de manière encore plus préférée tel que MON• 79,55.

Examen de l'art antérieur.

[0008] La demande de brevet EP0725126-A1 décrit une méthode pour désulfurer les essences de craquage catalytique tout en limitant la perte d'octane par hydrogénation des mono-oléfines. Cette méthode consiste à distiller l'essence en plusieurs fractions, incluant au moins une fraction riche en composés difficiles à désulfurer choisis parmi les thiophène et alkylthiophènes, et une fraction riche en composés faciles à désulfurer choisis parmi le thiacyclopentane, les alkylthiacyclopentanes, le benzothiophène et les alkylbenzothiophènes. Au moins une de ces deux fractions est traitée par un procédé d'hydrodésulfuration puis est mélangée avec la fraction non traitée. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une analyse des différentes fractions avant traitement, et ne décrit pas comment choisir les fractions pour limiter la quantité de mercaptans dans le produit final désulfuré.

[0009] Le brevet US 6596157 B2 décrit un procédé de désulfuration de coupes essences issues d'unités de craquage basé sur le traitement, en parallèles de la fraction lourde de l'essence appelée HCN (Heavy Cat Naphta selon la terminologie anglosaxonne), dans des conditions d'hydrodésulfuration non sélective et de la fraction intermédiaire de l'essence appelée ICN (Intermediate Cat Naphta selon la terminologie anglosaxonne) dans des conditions d'hydrodésulfuration sélective, pour lequel l'essence intermédiaire (ICN) est chauffée par le flux de fraction lourde (HCN) hydrotraité.

[0010] Ce brevet ne décrit pas comment traiter les différentes coupes pour limiter la fraction de composés soufrés sous forme de mercaptans dans l'essence désulfurée. Par ailleurs, selon l'enseignement de ce brevet, la fraction légère de l'essence appelée LCN (Light Cat Naphta selon la terminologie anglosaxonne), doit généralement subir un traitement complémentaire de désulfuration, par exemple une extraction des mercaptans par lavage au moyen d'une solution contenant de la soude.

[0011] Concernant la problématique d'extraction des mercaptans dans les essences de craquage désulfurées, les solutions couramment envisagées décrites dans le brevet US 6960291 consistent à post traiter les essences issues d'hydrotraitement sélectif afin de les appauvrir en mercaptans. Les méthodes envisagées sont multiples. Citons par exemple, le brevet WO 01/79391 qui décrit des méthodes de traitement des essences partiellement désulfurées pour en diminuer la teneur en mercaptans sur la bases de différentes méthodes telles que l'adsorption, l'extraction par la soude, les traitements thermiques, etc ... Toutefois, ces méthodes présentent l'inconvénient qu'elles nécessitent la mise en œuvre d'une étape supplémentaire de traitement de l'essence et n'offrent pas la flexibilité d'envoyer certaines coupes, soit dans le pool essence, soit dans le pool distillats moyens.

[0012] La demande de brevet US 2003/0042175 décrit une méthode de désulfuration des essences de craquage comprenant différentes étapes de traitement pour diminuer la teneur en soufre. Ce procédé comprend une étape d'hydrogénation des dioléfines, une étape de transformation des composés soufrés légers par alourdissement, une étape de distillation de l'essence en plusieurs coupes et au moins une étape de désulfuration d'au moins une partie de la fraction lourde de l'essence produite. Toutefois, ce brevet n'enseigne pas comment traiter les essences pour minimiser la teneur en mercaptans de l'essence désulfurée, ni comment traiter l'hydrogène issu des étapes d'hydrodésulfuration.

Description de l'invention :

[0013] L'invention est basée sur le traitement différencié de différentes coupes constituant la coupe essence.

[0014] L'invention concerne un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre et en mercaptans selon l'objet de la revendication 1.

[0015] Il est connu que dans les essences de craquage catalytique, les fractions légères sont riches en mono-oléfines et en composés soufrés saturés tels que les mercaptans et les sulfures. Par fraction légère, on entend les fractions essences dont le point d'ébullition est inférieur à 100°C, de préférence à 80°C et de façon très préférée à 65°C. La fraction lourde de l'essence est quant à elle riche en composés soufrés de type benzothiophéniques tels que le benzothiophène et les alkylbenzothiophènes et à un degré moindre est riche en alkylthiophéniques. Par ailleurs, elle est riche en composés aromatiques et pauvre en composés oléfiniques. La fraction lourde de l'essence est constituée des hydrocarbures dont la température d'ébullition est supérieure à 160°C, de préférence à 180°C et de façon très préférée à 207°C. Cette fraction lourde de l'essence est généralement celle qui contient le plus de soufre. La fraction lourde de l'essence peut être incorporée, soit dans le pool essence, soit dans la fraction distillats moyens pour produire des kérosènes ou des gazoles. La fraction de cœur correspond à la fraction intermédiaire entre la fraction légère et la fraction lourde. La fraction de cœur de l'essence est riche en mono-oléfines et en composés soufrés de types thiophéniques parmi lesquels, le thiophène, les méthyl-thiophènes et autres alkylthiophènes.

[0016] Généralement, les différentes fractions de l'essence sont obtenues par distillation de l'effluent de l'unité de craquage catalytique.

[0017] Le mélange constitué de la fraction légère de l'essence et de la fraction intermédiaire ou la fraction intermédiaire

seule est traité dans une première étape d'hydrodésulfuration appelée HDS1. Cette étape consiste à mettre en contact l'essence à traiter avec de l'hydrogène, dans un ou plusieurs réacteurs d'hydrodésulfuration en série, contenant un ou plusieurs catalyseurs adaptés pour réaliser l'hydrodésulfuration de façon sélective, c'est-à-dire avec un taux d'hydrogénéation des mono-oléfines inférieur à 60%, de préférence inférieur à 50% et de façon très préférée inférieure à 40%.

[0018] La pression d'opération de cette étape est comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa, et de préférence entre 1 MPa et 3 MPa. La température est comprise entre 200°C et 400°C et de préférence entre 220°C et 380°C. Dans le cas où le traitement est effectué dans plusieurs réacteurs en série, la température moyenne d'opération de chaque réacteur sera supérieure d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C et de façon très préférée d'au moins 15°C à la température d'opération du réacteur qui le précède.

[0019] La quantité de catalyseur mise en œuvre dans chaque réacteur est telle que le rapport entre le débit d'essence à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards, par m³ de catalyseur (également appelé vitesse spatiale) est compris entre 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹ et de préférence entre 1 h⁻¹ et 15 h⁻¹. De façon très préférée, le premier réacteur sera opéré avec une vitesse spatiale comprise entre 2 h⁻¹ et 8 h⁻¹.

[0020] Le débit d'hydrogène est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m³ par heure (Nm³/h) et le débit de charge à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards est compris entre 50 Nm³/m³ et 1000 Nm³/m³, de préférence entre 70 Nm³/m³ et 800 Nm³/m³.

[0021] Le taux de désulfuration atteint au cours de l'étape HDS1 est supérieur à 80% et de préférence supérieur à 90%.

[0022] Après l'étape d'hydrodésulfuration, le mélange réactionnel est refroidi, à une température inférieure à 60°C afin de condenser les hydrocarbures. Les phases gaz et liquide sont séparées dans un séparateur. La fraction liquide qui contient l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l'H₂S dissout est envoyée vers une section de stripping, la fraction gazeuse constituée principalement d'hydrogène et qui contient la majorité de l'H₂S est envoyée vers une section de purification.

[0023] La fraction lourde de l'essence est traitée dans une étape distincte d'hydrodésulfuration appelée HDS2. Cette étape consiste à mettre en contact l'essence à traiter avec de l'hydrogène, dans un ou plusieurs réacteurs en série d'hydrodésulfuration contenant un ou plusieurs catalyseurs adaptés pour réaliser l'hydrodésulfuration. De façon préférée, on réalisera l'hydrodésulfuration de l'essence lourde en une seule étape, sur un seul réacteur. L'hydrodésulfuration peut être réalisée de façon sélective ou non sélective. Dans le premier cas, le taux d'hydrogénéation des mono-oléfines est inférieur à 90%, de préférence inférieur à 80% et de façon très préférée inférieure à 60%.

[0024] La pression d'opération de cette étape est comprise entre 0,5 MPa et 10 MPa, et de préférence entre 1 MPa et 8 MPa. La température est comprise entre 220°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 380°C. Dans le cas où le traitement est effectué dans plusieurs réacteurs en série, la température moyenne d'opération de chaque réacteur sera supérieure d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C et de façon très préférée d'au moins 15°C à la température d'opération du réacteur qui le précède.

[0025] La quantité de catalyseur mis en œuvre dans chaque réacteur est tel que le rapport entre le débit d'essence à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards, par m³ de catalyseur (également appelé vitesse spatiale) est compris entre 0,3 h⁻¹ et 20 h⁻¹ et de préférence entre 0,5 h⁻¹ et 15 h⁻¹. De façon très préférée, le premier réacteur sera opéré avec une vitesse spatiale comprise entre 1 h⁻¹ et 8 h⁻¹.

[0026] Le débit d'hydrogène est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m³ par heure (Nm³/h) et le débit de charge à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards est compris entre 30 Nm³/m³ et 800 Nm³/m³, de préférence entre 50 Nm³/m³ et 500 Nm³/m³. Ce rapport sera inférieur à 80% du rapport des débits mis en œuvre pour désulfurer dans l'étape d'hydrodésulfuration HDS1, de façon préférée inférieur à 60%, de façon très préférée inférieur à 50 % et de manière encore plus préférée inférieur à 40% du rapport des débits mis en œuvre pour désulfurer dans l'étape d'hydrodésulfuration HDS1.

[0027] Après l'étape d'hydrodésulfuration, le mélange réactionnel est refroidi, à une température inférieure à 60°C afin de condenser les hydrocarbures. Les phases gaz et liquide sont séparées dans un séparateur. La fraction liquide qui contient l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l'H₂S dissout est envoyée vers une section de stripping, la fraction gazeuse constituée principalement d'hydrogène et qui contient la majorité de l'H₂S est envoyée vers une section de purification.

[0028] Tout catalyseur présentant une bonne sélectivité vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration peut être utilisé dans les étapes HDS1 ou HDS2. A titre d'exemple, on utilisera des catalyseurs comprenant un support minéral amorphe et poreux choisi dans le groupe constitué par les aluminés, le carbure de silicium, la silice, les silice-aluminés 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 aluminés de transition et les silice-aluminés. 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.

[0029] La surface spécifique du support est généralement inférieure à 200 m²/g et de manière préférée inférieure à 150 m²/g. La porosité du catalyseur avant sulfuration est telle que celui-ci possède un diamètre moyen de pores supérieur

à 20 nm, de manière préférée supérieur à 25 nm voire 30 nm et souvent compris entre 20 et 140 nm, de préférence entre 20 et 100 nm, et très préférentiellement entre 25 et 80 nm. Le diamètre de pore a été mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°.

[0030] Le catalyseur d'hydrodésulfuration contient au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII sur un support. Le métal du groupe VI est généralement le molybdène ou le tungstène le métal du groupe VIII généralement le nickel ou le cobalt. La densité surfacique du métal du groupe VI est comprise selon l'invention entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $4,0 \cdot 10^{-3}$ gramme d'oxyde dudit métal par m² de support, de préférence entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $1,6 \cdot 10^{-3}$ g/m².

[0031] Dans le cas éventuel d'un enchaînement de catalyseur, le procédé comprend une succession d'étapes d'hydrodésulfuration, telle que l'activité du catalyseur d'une étape n+1 est comprise entre 1% et 90% de l'activité du catalyseur de l'étape n.

[0032] Il est toutefois possible d'utiliser un catalyseur non sélectif dans l'étape HDS2. A titre d'exemple, on utilisera des catalyseurs comprenant un support minéral amorphe et poreux choisi dans le groupe constitué par les aluminés, le carbure de silicium, la silice, les silice-aluminés 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 aluminés de transition et les silice-aluminés. 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. Le catalyseur d'hydrodésulfuration contient au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII sur un support. Le métal du groupe VI est généralement le molybdène ou le tungstène et le métal du groupe VIII est généralement le nickel ou le cobalt. Le caractère sélectif ou non du catalyseur d'hydrodésulfuration, au sens défini précédemment dans la description de l'invention, dépend généralement de la composition et du mode de préparation dudit catalyseur. Des manières simples de faire varier la sélectivité consistent, par exemple, à modifier les teneurs en métaux du groupe VIII et du groupe VI ou éventuellement le rapport molaire entre les quantités de métaux du groupe VIII et du groupe VI pour un support donné ou à faire varier la surface spécifique du support pour des teneurs en métaux constantes.

[0033] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'hydrogène en excès issu des étapes d'hydrodésulfuration HDS1 et HDS2 peut être rassemblé et traité dans une section de purification unique. L'hydrogène ainsi purifié est alors recyclé vers au moins une des étapes d'hydrodésulfuration HDS1 et HDS2 après une étape de compression pour compenser les pertes de charge à travers le procédé. Un appoint d'hydrogène frais est réalisé, soit avant, soit après l'étape de compression afin de compenser la consommation d'hydrogène dans les réacteurs d'hydrodésulfuration.

[0034] Il est possible d'envisager d'admettre au moins tout l'hydrogène nécessaire aux réactions intervenant dans les deux étapes d'hydrodésulfurations à travers l'une seule des étapes d'hydrodésulfurations, de préférence HDS2. A ces fins, la totalité de l'alimentation en hydrogène nécessaire aux étapes HDS1 et HDS2 est alors envoyée dans une seule de ces étapes, de préférence HDS2 et la purge gaz de cette étape est envoyée au traitement de purification dont le produit gazeux purifié n'est recyclé qu'à l'autre étape d'hydrodésulfuration. Ce type de schéma permet de minimiser le débit d'hydrogène recyclé passant par le compresseur dans le cas où tout l'hydrogène consommé dans les deux étapes d'hydrodésulfurations est envoyé à travers l'unité HDS2 et la purge gaz de cette unité est envoyée au traitement de purification dont le produit gaz purifié n'est recyclé qu'à l'étape HDS1. En effet, l'unité HDS1 nécessitant un débit d'hydrogène moindre par rapport à l'unité HDS2, moins d'hydrogène a besoin d'être recyclé par le compresseur et ainsi la consommation énergétique du compresseur est moindre.

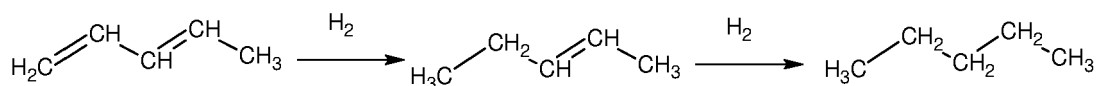
[0035] Il est possible d'envisager un traitement combiné sur les fractions vapeurs issues des deux colonnes de stripage dédiées à chaque étape d'hydrodésulfuration (refroidissement, recyclage du liquide condensé vers chacune des colonnes de stripage et purge combinée de gaz riche en H₂S envoyé vers une étape de purification.

[0036] Dans le cas où le produit de l'étape d'hydrodésulfuration HDS2 est envoyé au pool diesel, le fait de disposer d'une étape HDS2 dédiée à l'essence lourde permet de ne pas co-mélanger cette essence avec des coupes distillats moyens dans un autre hydrotraitement donc de libérer de la capacité dans le dit hydrotraitement et par voie de conséquence d'augmenter la capacité de production de la raffinerie.

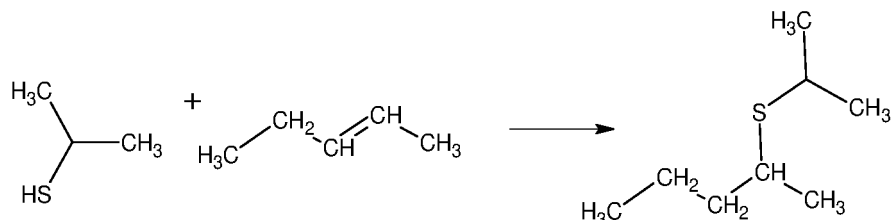
[0037] Il est possible, tout en restant dans le cadre de l'invention, de mettre en œuvre un prétraitement de la charge dont le but est principalement :

- d'hydrogéner sélectivement les dioléfines en mono-oléfines
- de transformer les composés soufrés légers saturés et principalement les mercaptans, en sulfures ou mercaptans plus lourds par réaction avec les mono-oléfines

[0038] Les réactions d'hydrogénation des dioléfines en mono-oléfines sont illustrées ci-dessous par la transformation du 1,3 pentadiène, composé instable qui peut facilement polymériser, en pent-2-ène par réaction d'addition d'hydrogène. Toutefois, on cherche à limiter les réactions secondaires d'hydrogénation des mono-oléfines qui dans l'exemple ci-dessous conduiraient à la formation de n-pentane.



[0039] Les composés soufrés que l'on cherche à transformer sont principalement les mercaptans et sulfures. La réaction principale de transformation des mercaptans consiste en une thioéthérification des mono-oléfines par les mercaptans. Cette réaction est illustrée ci-dessous par l'addition du propane-2-thiol sur le pent-2-ène pour former un propyl pentyl sulfure.



[0040] En présence d'hydrogène, la transformation des composés soufrés peut également passer par la formation intermédiaire de sulfure d'hydrogène qui peut ensuite s'additionner sur les composés insaturés présents dans la charge. Cette voie est toutefois minoritaire dans les conditions préférées de la réaction. Outre les mercaptans, les composés susceptibles d'être ainsi transformés et alourdis sont les sulfures et principalement le diméthyl sulfure, le méthyl éthyl sulfure, le diéthyl sulfure, le CS₂, le COS, le thiophane et le méthyl thiophane.

[0041] Dans certains cas, on peut également observer des réactions d'alourdissement des composés azotés légers, et principalement des nitriles, du pyrrole et de ses dérivés.

[0042] Cette étape de prétraitement consiste à mettre en contact la charge à traiter avec un flux d'hydrogène et avec un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIb (groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et au moins un métal du groupe VIII, (groupes 8, 9 et 10) de ladite classification, déposés sur un support poreux.

[0043] Le catalyseur selon l'invention peut être préparé au moyen de toute technique connue de l'homme du métier, et notamment par imprégnation des éléments des groupes VIII et VIb sur le support sélectionné. Cette imprégnation peut par exemple être réalisée selon le mode de préparation connu de l'homme du métier sous la terminologie d'imprégnation à sec, dans lequel on introduit juste la quantité d'éléments désirés sous forme de sels solubles dans un solvant choisi, par exemple de l'eau déminéralisée, de façon à remplir aussi exactement que possible la porosité du support. Le support ainsi rempli par la solution est de préférence séché. Le support préféré est l'alumine qui peut être préparée à partir de tout type de précurseurs et outils de mise en forme connus de l'homme de métier.

[0044] Le catalyseur est habituellement utilisé sous une forme sulfurée obtenue après traitement en température au contact d'un composé organique soufré décomposable et générateur de sulfure d'hydrogène (H₂S) ou directement au contact d'un flux gazeux d'H₂S dilué dans H₂. Cette étape peut être réalisée in situ ou ex situ (c'est à dire à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur d'hydrodésulfuration) à des températures comprises entre 200 et 600°C et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

[0045] La charge à traiter est mélangée à de l'hydrogène avant d'être mise en contact avec le catalyseur. La quantité d'hydrogène injectée est telle que le rapport molaire entre l'hydrogène et les dioléfines à hydrogéner soit supérieur à 1 (stoechiométrie) et inférieure à 10, et de préférence compris entre 1 et 5 mole/mole. Un trop large excès d'hydrogène peut entraîner une forte hydrogénation des mono-oléfines et par voie de conséquence, une diminution de l'indice d'octane de l'essence. 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 gommages présentes dans la charge.

[0046] Le mélange constitué de l'essence et de l'hydrogène est mis en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 80°C et 250°C, et de préférence entre 90°C et 220°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 1 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⁻¹.h⁻¹). La pression est ajustée afin que le mélange réactionnel soit majoritairement sous forme liquide dans le réacteur. La pression est comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa et de préférence entre 1 et 4 MPa.

[0047] L'essence traitée dans les conditions énoncées ci-dessus, présente une teneur en dioléfines et en mercaptans réduite. Généralement, l'essence produite contient moins de 1 % poids de dioléfines, et de préférence moins de 0,5 % poids de dioléfines. Les composés soufrés légers dont la température d'ébullition est inférieure à celle du thiophène (84°C) sont généralement convertis à plus de 50%. Il est donc possible de séparer la fraction légère de l'essence par

distillation et d'envoyer directement cette fraction au pool essence sans traitement complémentaire.

[0048] Les modes de réalisation préférés du procédé de la présente invention sont illustrés sur la figure 1, la figure 2 et la figure 3.

5 Description de la figure 1 :

[0049] Une essence de cœur, l'essence A circulant par la ligne 1 est mélangée à de l'hydrogène issu du compresseur de recycle P1, par la ligne 20. Le mélange ainsi constitué est injecté dans la section réactionnelle R1. L'effluent circulant par la ligne 4 est refroidi dans la section d'échangeurs E1 afin de condenser les hydrocarbures puis le mélange est injecté dans la section de séparation S1 par l'intermédiaire de la ligne 6. La section de séparation S1 produit une fraction gazeuse extraite par la ligne 8, qui est essentiellement constituée d'hydrogène, d'H₂S et d'hydrocarbures légers et une fraction liquide extraite par la ligne 9. La fraction liquide est ensuite injectée dans une section de stabilisation C2 qui extrait par la ligne 15, en tête, l'H₂S dissout dans les hydrocarbures. L'essence récupérée en fond de colonne C2 par la ligne 16 peut être envoyée directement au pool essence.

[0050] Une essence lourde, l'essence B circulant par la ligne 3 est mélangée à de l'hydrogène frais apporté par la ligne 2. Le mélange ainsi constitué est injecté dans la section réactionnelle R2. L'effluent circulant par la ligne 5 est refroidi dans la section d'échangeurs E2 afin de condenser les hydrocarbures puis le mélange est injecté dans la section de séparation S2 par l'intermédiaire de la ligne 7. La section de séparation S2 produit une fraction gazeuse extraite par la ligne 10, qui est essentiellement constituée d'hydrogène, d'H₂S et d'hydrocarbures légers et une fraction liquide extraite par la ligne 11. La fraction liquide est ensuite injectée dans une section de stabilisation C3 qui extrait par la ligne 17, en tête, l'H₂S dissout dans les hydrocarbures. L'essence lourde désulfurée récupérée par la ligne 18 peut être envoyée, soit vers le pool essence, soit vers un pool de distillats moyens.

[0051] Les sections de stabilisation C2 et C3 comprennent chacune une colonne de distillation. Il est avantageux, pour limiter les coûts opératoires et d'investissement, de rassembler les distillats de ces deux colonnes avant de les refroidir pour les condenser, et de les envoyer conjointement vers le ballon de reflux. Les deux colonnes peuvent ainsi être opérées avec une section de reflux commune.

[0052] Les hydrogènes issus des séparateurs S1 et S2 respectivement par les lignes 8 et 10 sont mélangés avant d'être traités dans une section commune de purification C1 qui consiste en un lavage par une solution aqueuse d'amine selon une technique bien connue de l'homme du métier. Après purification, l'hydrogène débarrassé de l'H₂S et circulant par la ligne 13 et compressée dans un compresseur de recycle P1 et est ensuite mélangé à l'essence A par la ligne 20.

[0053] Selon une autre variante de l'invention, l'hydrogène d'appoint est injecté par la ligne 12 en amont de la section de purification C1. L'hydrogène nécessaire au traitement de l'essence B est alors injecté par la ligne 19 dans l'étape d'hydrodésulfuration de la section réactionnelle R2.

35 Description de la figure 2

[0054] Les chiffres utilisés sur cette figure correspondent à ceux utilisés pour la figure 1.

[0055] Une autre variante de l'invention est présentée sur la figure 2. Selon cette variante, une fraction de l'hydrogène issu de la section de séparation S1 via la ligne 8 est injecté, sans traitement de purification, dans la section réactionnelle R2 par l'intermédiaire de la ligne 21.

Description de la figure 3

[0056] La figure 3 illustre les enchaînements de l'étape de prétraitement consistant principalement à hydrogéner les dioléfinés et alourdir les composés soufrés légers et de l'étape d'hydrodésulfuration sélective.

[0057] L'étape de prétraitement R3 peut être mise en œuvre, soit sur l'essence totale injectée par la ligne 1, soit sur l'essence récupérée en tête de distillation dans la colonne C4 par la ligne 3. Dans ce dernier cas, l'essence A est envoyée directement dans la colonne C4 sans prétraitement.

[0058] Lorsque le prétraitement est appliqué sur l'essence totale, l'hydrogène est injecté par la ligne 10, en amont de l'étape de prétraitement R3 qui correspond à l'étape d'hydrogénation sélective et d'alourdissement des composés soufrés légers saturés. L'essence produite est alors distillée en deux coupes dans la colonne C4, une coupe lourde extraite par la ligne 4 qui correspond à l'essence lourde décrite dans le texte, et une fraction plus légère récupérée par la ligne 3 qui correspond au mélange de l'essence de cœur et de l'essence légère décrit dans le texte. La fraction légère est ensuite distillée dans une deuxième colonne, C5 qui permet de séparer l'essence de cœur qui sort via la ligne 6 de l'essence légère qui sort via la ligne 7. L'essence légère récupérée par la ligne 7 est généralement pauvre en soufre et peut être envoyée directement au pool essence sans traitement complémentaire.

[0059] Les essences de cœur et lourde récupérées respectivement par les lignes 6 et 4 sont traitées dans une ou plusieurs sections d'hydrodésulfuration conforme à l'invention et permettant de récupérer une essence H via la ligne 8

et une essence J via la ligne 9 envoyées respectivement vers le pool essence et vers le pool distillat moyen.

[0060] Il peut être avantageux de produire les trois coupes essences décrites dans une seule colonne munie d'un soutirage latéral duquel on extrait l'essence de cœur. Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la colonne de distillation de l'essence totale injectée par la ligne 1 peut être une colonne unique à paroi interne.

[0061] Lorsque l'étape de prétraitement R3 est appliquée sur l'essence de la ligne 3, l'hydrogène est injecté par la ligne 11. Ce mode de réalisation présente l'avantage de n'envoyer dans l'étape de prétraitement R3 qu'une fraction de l'essence correspondant à la fraction débarrassée de l'essence lourde, ce qui diminue les quantités d'essence à traiter, ainsi que la présence de contaminants potentiels des catalyseurs tels que l'arsenic ou le silicium qui sont généralement concentrées dans les fractions lourdes de l'essence.

Exemples :

Préparation des charges:

[0062] Une essence **a**, dont les températures d'ébullition sont comprises entre 6°C et 236°C issue d'une unité de craquage catalytique est distillée dans une colonne de distillation en discontinu afin de produire quatre coupes :

Une coupe **a1** correspondant à la fraction 6°C - 188°C

Une coupe **a2** correspondant à la fraction 188°C - 236°C

Une coupe **a3** correspondant à la fraction 6°C - 209°C

Une coupe **a4** correspondant à la fraction 209°C - 236°C

[0063] Les caractéristiques des différentes coupes sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1: caractéristiques des coupes distillées

		a	a1	a2	a3	a4
		100%	85%	15%	92%	8%
S	ppm poids	390	253	1173	250	1875
BrN	g/100g	41	46,5	11	43	6
RON		91,7	91,5	94,5	92,1	94,3
MON		80	81,3	82,8	81,9	82,9
Coupe	°C	6-236	6-188	188-235	6-209	209-235
-ppm poids est la teneur pondérale en soufre en partie par millions mesurée selon la méthode ASTM ASTM D-5453. -BrN (Bromine Number selon la terminologie anglo-saxonne) est l'indice de brome mesuré selon la méthode ASTM D-1159.						

Exemple 1 (comparatif):

[0064] Un volume de 100 ml de catalyseur HR806S (catalyseur soufré à base de cobalt et de molybdène) commercialisé par la société Axens est chargé dans le réacteur d'une unité pilote. Ce catalyseur présente la particularité d'être présulfuré et préactivé ex situ. Il ne nécessite donc pas d'étape complémentaire de sulfuration.

[0065] L'essence **a** est mélangée à de l'hydrogène avant d'être injectée dans le réacteur. Le débit d'essence est de 400 ml/h et le débit d'hydrogène est de 116 normaux litres par heure. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 290 NI/l. La température est ajustée à 260°C et la pression à 2 MPa. L'essence produite appelée **c1** est refroidie et strippée par un flux d'hydrogène afin d'éliminer l'H₂S dissout.

[0066] Après analyse, cette essence contient 38 ppm de soufre dont 14,0 ppm sont sous forme de mercaptans. Son indice d'octane recherche (RON) est de 90,60 et son indice d'octane moteur (MON) est de 79,40.

Exemple 2 (comparatif):

[0067] 340 ml/h d'essence **a1** sont mélangés à 98 normaux litres par heure d'hydrogène et injectés sur un volume de 85 ml de catalyseur HR806S. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 300 NI/l. La température du réacteur est ajustée à 260°C et la pression à 2MPa. L'essence produite appelée **b1** contient 19 ppm de soufre dont 8 ppm sous forme de mercaptans.

[0068] 60 ml/h d'essence **a2** sont mélangés à 14,4 normaux litres par heure d'hydrogène et injectés sur un volume de 15 ml de catalyseur HR806S. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 240 NI/l. La température du réacteur est ajustée à 260°C et la pression à 2MPa. L'essence produite appelée **b2** contient 90 ppm de soufre dont 4 ppm sous forme de mercaptans.

[0069] Au global, pour le traitement des coupes **a1** et **a2**, le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 290 NI/l.

[0070] Les essences **b1** et **b2** sont mélangées à hauteur de 85% poids d'essence **b1** et 15% poids d'essence **b2**. Le mélange ainsi constitué appelé **c2** est analysé. Il contient 30 ppm de soufre dont 8,0 ppm sous forme de mercaptans. Son indice d'octane recherche (RON) est de 90,80 et son indice d'octane moteur (MON) est de 79,50. La fraction **b2** peut également être envoyée au pool distillat moyen à très basse teneur en soufre.

[0071] En comparant les essences **c1** et **c2** produites dans les exemples 1 et 2, il apparaît que le traitement en parallèle des essences séparées en deux coupes distinctes tout en maintenant, au global, le même débit d'hydrogène permet d'améliorer l'indice d'octane de l'essence désulfurée, mais surtout de diminuer significativement la teneur en mercaptans.

Exemple 3 (selon l'invention):

[0072] L'essence **b1** est obtenue selon le mode préparatoire décrit dans l'exemple 2.

[0073] 60 ml/h d'essence **a2** sont mélangés à 6,3 normaux litres par heure d'hydrogène et injectés sur un volume de 15 ml de catalyseur HR806S. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 105 NI/l. La température du réacteur est ajustée à 260°C et la pression à 2MPa. L'essence produite appelée **b5** contient 135 ppm de soufre dont 6 ppm sous forme de mercaptans.

[0074] Les essences **b1** et **b5** sont mélangées à hauteur de 85% poids d'essence **b1** et 15% poids d'essence **b5**. Le mélange ainsi constitué appelé **c4** est analysé. Il contient 36 ppm de soufre dont 8,0 ppm sous forme de mercaptans. Son indice d'octane recherche (RON) est de 90,90 et son indice d'octane moteur (MON) est de 79,60. La fraction **b5** peut également être envoyée au pool distillat moyen à très basse teneur en soufre.

[0075] Au global, pour le traitement des coupes **a1** et **a2**, le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 270 NI/l.

Exemple 4 (comparatif):

[0076] 368 ml/h d'essence **a3** sont mélangés à 108,2 normaux litres par heure d'hydrogène et injectés sur un volume de 92 ml de catalyseur HR806S. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 294 NI/l. La température du réacteur est ajustée à 260°C. L'essence produite appelée **b3** contient 20 ppm de soufre dont 7 ppm sous forme de mercaptans.

[0077] 32 ml/h d'essence **a4** sont mélangés à 7,5 normaux litres par heure d'hydrogène et injectés sur un volume de 8 ml de catalyseur HR806S. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 234 NI/l.

[0078] La température du réacteur est ajustée à 260°C. L'essence produite appelée **b4** contient 140 ppm de soufre dont 3 ppm sous forme de mercaptans.

[0079] Les essences **b3** et **b4** sont mélangées à hauteur de 92% poids d'essence **b3** et 8% poids d'essence **b4**. Le mélange ainsi constitué appelé **c3** est analysé. Il contient 30 ppm de soufre dont 7,0 ppm sous forme de mercaptans. Son indice d'octane recherche (RON) est de 91,00 et son indice d'octane moteur (MON) est de 79,70. La fraction **b4** peut également être envoyée au pool distillat moyen à très basse teneur en soufre.

[0080] Au global, pour le traitement des coupes **a3** et **a4**, le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 290 NI/l.

[0081] En comparant les exemples 2 et 4, il est clair qu'il est avantageux de séparer de l'essence une fraction lourde dont la température d'ébullition est supérieure à 209°C pour la traiter dans une section d'hydrodésulfuration indépendante, car cela permet d'améliorer l'indice d'octane de l'essence désulfurée et d'en diminuer la teneur en mercaptans.

Exemple 5 (comparatif):

[0082] 340 ml/h d'essence **a1** sont mélangés à 98,6 normaux litres par heure d'hydrogène et injectés sur un volume de 85 ml de catalyseur HR806S. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 290 NI/l. La température du réacteur est ajustée à 260°C et la pression à 2MPa. L'essence produite appelée **b6** contient 22 ppm de soufre dont 9 ppm sous forme de mercaptans.

[0083] 60 ml/h d'essence **a2** sont mélangés à 17,4 normaux litres par heure d'hydrogène et injectés sur un volume de 15 ml de catalyseur HR806S. Le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 290 NI/l. La température du réacteur est ajustée à 260°C et la pression à 2MPa. L'essence

produite appelée **b7** contient 80 ppm de soufre dont 4 ppm sous forme de mercaptans.

[0084] Au global, pour le traitement des coupes **a1** et **a2**, le débit d'hydrogène est tel que le rapport H₂/HC en normaux litres d'hydrogènes par litre de charge est égal à 290 NI/l.

[0085] Les essences **b6** et **b7** sont mélangées à hauteur de 85% poids d'essence **b6** et 15% poids d'essence **b7**. Le mélange ainsi constitué appelé **c5** est analysé. Il contient 31 ppm de soufre dont 8,3 ppm sous forme de mercaptans. Son indice d'octane recherche (RON) est de 90,65 et son indice d'octane moteur (MON) est de 79,40.

Tableau 2: comparaison des performances obtenues

Exemple	1 comparatif	2 comparatif	3 invention	4 comparatif	5 comparatif
Point de coupe (°C)	Non	188	188	209	188
H ₂ /HC (HDS2) par rapport H ₂ /HC (HDS 1) en %	Non	80	35	80	100
teneur en soufre (en ppm)	38	30	36	30	31
teneur en mercaptans (en ppm)	14,0	8,0	8,0	7,0	8,3
RON	90,60	90,80	90,90	91,00	90,65
MON	79,40	79,50	79,60	79,70	79,40

[0086] H₂/HC (HDS2) par rapport H₂/HC (HDS1) en %: rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m³ par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards en pourcentage du rapport des débits mis en œuvre pour désulfurer dans l'étape d'hydrodésulfuration HDS1

[0087] La comparaison des exemples 1, 2, 4 et 5 montre que le traitement en parallèle des essences séparées en deux coupes distinctes tout en maintenant, au global, le même débit d'hydrogène permet d'améliorer l'indice d'octane de l'essence désulfurée, et surtout de diminuer significativement les teneurs en soufre et en mercaptans.

[0088] Par ailleurs, quand le débit d'hydrogène dans l'étape d'hydrodésulfuration HDS2 est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m³ par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards est inférieur à 80% du rapport des débits mis en œuvre pour désulfurer dans l'étape d'hydrodésulfuration HDS1 (exemple 2 et 4 une diminution significative des teneurs en soufre et en mercaptans 1.

Revendications

1. Procédé de production d'essences à faible teneur en soufre et en mercaptans et présentant un couple indice d'octane recherche (RON), teneur en soufre (S) tel que $RON \geq 90,70$ et $[S] \leq 50$ ppm comprenant au moins deux étapes d'hydrodésulfuration HDS1 et HDS2 opérées en parallèle sur deux coupes distinctes de l'essence constituant la charge la charge correspondant à une essence issue d'une unité de craquage catalytique dont l'intervalle de distillation est compris entre 0 et teneur en soufre 300°C, ladite essence étant distillée en trois fractions:

- une fraction légère correspondant à une fraction essence dont le point d'ébullition est inférieur à 100°C, ladite fraction légère étant riche en mono-oléfinés et en composés soufrés saturés ;
- une fraction lourde de l'essence correspondant à une fraction essence dont la température d'ébullition est supérieure à 180°C, ladite fraction lourde étant riche en composés soufrés de type benzothiophéniques, riche en composés aromatiques, à un degré moindre riche en alkylthiophéniques, et pauvre en composés oléfiniques.
- une fraction de cœur correspondant à la fraction intermédiaire entre la fraction légère et la fraction lourde, ladite fraction de cœur étant riche en mono-oléfinés et en composés soufrés de types thiophéniques,

ledit procédé comprenant au moins deux étapes d'hydrodésulfuration HDS1 et HDS2 opérées en parallèle sur deux coupes distinctes de l'essence constituant la charge :

l'étape HDS1 traitant le mélange constitué de la fraction légère de l'essence et de ladite fraction intermédiaire ou la fraction intermédiaire seule et consistant à mettre en contact l'essence à traiter avec de l'hydrogène à une température comprise entre 200°C et 400°C, une pression comprise entre 0.5 et 5 MPa, et à une vitesse spatiale, définie comme étant le rapport entre le débit d'essence à traiter exprimé en m³ par heure, aux conditions standards, par m³ de catalyseur, comprise 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹, dans un ou plusieurs réacteurs en série, contenant un ou plusieurs catalyseurs adaptés pour réaliser l'hydrodésulfuration de façon sélective avec un taux d'hydro-

génération des mono-oléfines inférieur à 60%, ledit catalyseur contenant au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII sur un support, la porosité du catalyseur avant sulfuration présentant un diamètre moyen de pores supérieur à 20 nm mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°, la densité surfacique du métal du groupe VI est comprise selon l'invention entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $4,0 \cdot 10^{-3}$ gramme d'oxyde dudit métal par m^2 de support, étant entendu que lors d'un enchaînement de catalyseur, le procédé comprend une succession d'étapes d'hydrosulfuration, telle que l'activité du catalyseur d'une étape n+1 est comprise entre 1% et 90% de l'activité du catalyseur de l'étape n, et dans lequel le débit d'hydrogène dans l'unité d'hydrosulfuration HDS1 est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m^3 par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards est compris entre 50 Nm^3/m^3 et 1000 Nm^3/m^3 , le taux de désulfuration atteint au cours de l'étape HDS1 étant supérieur à 80%,

puis après l'hydrosulfuration HDS1, le mélange réactionnel est refroidi, à une température inférieure à 60°C afin de condenser les hydrocarbures, les phases gaz et liquide étant séparées dans un séparateur, ladite fraction liquide contenant l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l' H_2S dissout est envoyée vers une section de stripping, ladite fraction gazeuse constituée principalement d'hydrogène et qui contient la majorité de l' H_2S est envoyée vers une section de purification,

et l'étape HDS2 traitant la fraction lourde de l'essence en mettant en contact l'essence à traiter avec de l'hydrogène à une température comprise entre 220°C et 450°C, une pression comprise entre 0,5 et 10 MPa, et à une vitesse spatiale, définie comme étant le rapport entre le débit d'essence à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards, par m^3 de catalyseur, comprise 0,3 h^{-1} et 20 h^{-1} , dans un ou plusieurs réacteurs en série contenant un ou plusieurs catalyseurs adaptés pour réaliser l'hydrosulfuration de façon sélective ou non sélective, le taux d'hydrogénation des mono-oléfines étant inférieur à 90% dans le cas de l'hydrosulfuration sélective, ledit catalyseur contenant au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII sur un support, la porosité du catalyseur avant sulfuration présentant un diamètre moyen de pores supérieur à 20 nm mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°, la densité surfacique du métal du groupe VI est comprise selon l'invention entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $4,0 \cdot 10^{-3}$ gramme d'oxyde dudit métal par m^2 de support, étant entendu que lors d'un enchaînement de catalyseur, le procédé comprend une succession d'étapes d'hydrosulfuration, telle que l'activité du catalyseur d'une étape n+1 est comprise entre 1% et 90% de l'activité du catalyseur de l'étape n.

et dans lequel le débit d'hydrogène dans l'unité d'hydrosulfuration HDS2 est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m^3 par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m^3 par heure, aux conditions standards est compris entre 30 Nm^3/m^3 et 800 Nm^3/m^3 dans lequel le débit d'hydrogène dans l'unité d'hydrosulfuration HDS1 est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m^3 par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards est compris entre 50 Nm^3/m^3 et 1000 Nm^3/m^3 et dans lequel le débit d'hydrogène dans l'unité d'hydrosulfuration HDS2 est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m^3 par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards est compris entre 30 Nm^3/m^3 et 800 Nm^3/m^3 .

puis après l'hydrosulfuration HDS2, le mélange réactionnel est refroidi à une température inférieure à 60°C afin de condenser les hydrocarbures, les phases gaz et liquide sont séparées dans un séparateur, ladite fraction liquide contenant l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l' H_2S dissout est envoyée vers une section de stripping, ladite fraction gazeuse constituée principalement d'hydrogène et qui contient la majorité de l' H_2S est envoyée vers une section de purification

et dans lequel le débit d'hydrogène dans l'étape d'hydrosulfuration HDS2 est tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m^3 par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards est inférieur à 80% du rapport des débits mis en œuvre pour désulfurer dans l'étape d'hydrosulfuration HDS1.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant une section unique de purification et recyclage de l'hydrogène en excès issu des étapes d'hydrosulfuration HDS1 et HDS2.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel au moins tout l'hydrogène nécessaire aux réactions intervenant dans les deux étapes d'hydrosulfurations est admis à travers l'une seule des étapes d'hydrosulfurations et dans lequel la purge gaz de cette étape d'hydrosulfuration est envoyée au traitement de purification dont le produit gazeux purifié n'est recyclé qu'à l'autre unité d'hydrosulfuration.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel au moins tout l'hydrogène nécessaire aux réactions intervenant dans les deux étapes d'hydrosulfurations est admis à travers l'étape d'hydrosulfuration HDS2.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la charge est prétraitée de façon à:

- hydrogéner sélectivement les dioléfines en mono-oléfines
- transformer les composés soufrés légers saturés en sulfures ou mercaptans plus lourds par réaction avec les mono-oléfines.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le catalyseur utilisé dans les étapes d'hydrodésulfuration HDS1 et HDS2 est un catalyseur ou un enchainement de catalyseurs comprenant un support, un métal du groupe VI promu ou non par un métal du groupe VIII et ayant un diamètre moyen de pores supérieur à 22 nm. 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur utilisé dans les étapes d'hydrodésulfuration HDS1 et HDS2 comprend un support minéral amorphe et poreux, au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII, la porosité du catalyseur avant sulfuration étant telle que celui-ci possède un diamètre moyen de pores supérieur à 20 nm et la densité surfacique du métal du groupe VI étant comprise entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $4,0 \cdot 10^{-3}$ gramme d'oxyde dudit métal par m² de support. 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel le métal du groupe VI est le molybdène ou le tungstène et le métal du groupe VIII est le nickel ou le cobalt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Benzin mit geringem Gehalt an Schwefel und Mercaptanen, wobei es sich bei dem Einsatzstoff um ein Benzin aus einer Einheit zum katalytischen Cracken mit einem Siedebereich zwischen 0 und 300 °C handelt, wobei das Benzin in drei Fraktionen destilliert wird:

- eine leichte Fraktion, die einer Benzinfraktion mit einem Siedepunkt von weniger als 100 °C entspricht, wobei die leichte Fraktion reich an Monoolefinen und gesättigten Schwefelverbindungen ist;
- eine schwere Benzinfraktion, die einer Benzinfraktion mit einer Siedetemperatur von mehr als 180 °C entspricht, wobei die schwere Fraktion reich an Schwefelverbindungen vom Benzothiophenyl-Typ, reich an aromatischen Verbindungen, zu einem kleineren Grad reich an Alkylthiophenen und arm an olefinischen Verbindungen ist,
- eine Kernfraktion, die einer Zwischenfraktion zwischen der leichten Fraktion und der schweren Fraktion entspricht, wobei die Kernfraktion reich an Monoolefinen und an Schwefelverbindungen vom Thiophen-Typ ist,

wobei das Verfahren mindestens zwei Hydrodesulfurierungsschritte HDS1 und HDS2 umfasst, die parallel an zwei verschiedenen Schritten des den Einsatzstoff bildenden Benzins durchgeführt werden:

wobei der Schritt HDS1, in dem die durch die leichte Benzinfraktion und die Zwischenfraktion gebildete Mischung oder die Zwischenfraktion alleine behandelt wird, darin besteht, dass das zu behandelnde Benzin in einem oder mehreren in Reihe geschalteten Reaktoren, die einen oder mehrere für die Durchführung der Hydrodesulfurierung auf selektive Weise mit einem Hydrierungsgrad der Monoolefine von weniger als 60 % geeignete Katalysatoren enthalten, bei einer Temperatur zwischen 200 °C und 400 °C, einem Druck zwischen 0,5 und 5 MPa und einer Reaktorbelastung, die als das Verhältnis zwischen dem Durchsatz des zu behandelnden Benzins in m³ pro Stunde unter Normalbedingungen pro m³ Katalysator definiert ist, zwischen 0,5 h⁻¹ und 20 h⁻¹ mit Wasserstoff in Kontakt gebracht wird, wobei der Katalysator mindestens ein Metall der Gruppe VI und/oder mindestens ein Metall der Gruppe VIII auf einem Träger umfasst, die Porosität des Katalysators vor der Sulfurierung einen durch Quecksilberporosimetrie gemäß ASTM-Norm D4284-92 mit einem Kontaktwinkel von 140° gemessenen mittleren Porendurchmesser von mehr als 20 nm aufweist, die Oberflächendichte des Metalls der Gruppe VI erfindungsgemäß zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $4,0 \cdot 10^{-3}$ Gramm Oxid des Metalls pro m² Träger liegt, mit der Maßgabe, dass das Verfahren bei einer Katalysatorverkettung eine derartige Abfolge von Hydrodesulfurierungsschritten umfasst, dass die Aktivität des Katalysators in einem Schritt n+1 zwischen 1 % und 90 % der Aktivität des Katalysators in Schritt n liegt, und wobei der Durchsatz von Wasserstoff in der Hydrodesulfurierungseinheit HDS1 derart beschaffen ist, dass das Verhältnis zwischen dem in Normal-m³ pro Stunde ausgedrückten Durchsatz von Wasserstoff und dem in m³ pro Stunde oder Normalbedingungen ausgedrückten Durchsatz des zu behandelnden Einsatzstoffs zwischen 50 Nm³/m³ und 1000 Nm³/m³ liegt, wobei der im Lauf des Schritts HDS1 erreichte Desulfurierungsgrad größer als 80 % ist, die Reaktionsmischung nach der Hydrodesulfurierung HDS1 auf eine Temperatur von weniger als 60 °C abgekühlt wird, um die Kohlenwasserstoffe zu Kondensieren, wobei die Gasphase und die Flüssigphase in einem Separator getrennt werden, wobei die desulfurierte Benzin sowie einen Teil des gelösten H₂S enthaltende Flüssigfraktion einem Strippabschnitt zugeführt wird und die hauptsächlich aus Wasserstoff bestehende Gas-

fraktion, die den Hauptteil des H_2S enthält, einem Reinigungsabschnitt zugeführt wird, und wobei der Schritt HDS2, in dem die schwere Fraktion behandelt wird, darin besteht, dass das zu behandelnde Benzin in einem oder mehreren in Reihe geschalteten Reaktoren, die einen oder mehrere für die Durchführung der Hydrodesulfurierung auf selektive oder nicht selektive Weise geeignete Katalysatoren enthalten, wobei der Hydrierungsgrad der Monoolefine im Fall der selektiven Hydrodesulfurierung weniger als 90 % beträgt, bei einer Temperatur zwischen 220 °C und 450 °C, einem Druck zwischen 0,5 und 10 MPa und einer Reaktorbelastung, die als das Verhältnis zwischen dem Durchsatz des zu behandelnden Benzins in m^3 pro Stunde unter Normalbedingungen pro m^3 Katalysator definiert ist, zwischen $0,3\ h^{-1}$ und $20\ h^{-1}$ mit Wasserstoff in Kontakt gebracht wird, wobei der Katalysator mindestens ein Metall der Gruppe VI und/oder mindestens ein Metall der Gruppe VIII auf einem Träger umfasst, die Porosität des Katalysators vor der Sulfurierung einen durch Quecksilberporosimetrie gemäß ASTM-Norm D4284-92 mit einem Kontaktwinkel von 140° gemessenen mittleren Porendurchmesser von mehr als 20 nm aufweist, die Oberflächendichte des Metalls der Gruppe VI erfindungsgemäß zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $4,0 \cdot 10^{-3}$ Gramm Oxid des Metalls pro m^2 Träger liegt, mit der Maßgabe, dass das Verfahren bei einer Katalysatorverkettung eine derartige Abfolge von Hydrodesulfurierungsschritten umfasst, dass die Aktivität des Katalysators in einem Schritt n+1 zwischen 1 % und 90 % der Aktivität des Katalysators in Schritt n liegt, und wobei der Durchsatz von Wasserstoff in der Hydrodesulfurierungseinheit HDS2 derart beschaffen ist, dass das Verhältnis zwischen dem in Normal- m^3 pro Stunde ausgedrückten Durchsatz von Wasserstoff und dem in m^3 pro Stunde oder Normalbedingungen ausgedrückten Durchsatz des zu behandelnden Einsatzstoffs zwischen $30\ Nm^3/m^3$ und $800\ Nm^3/m^3$ liegt, die Reaktionsmischung nach der Hydrodesulfurierung HDS2 auf eine Temperatur von weniger als 60 °C abgekühlt wird, um die Kohlenwasserstoffe zu Kondensieren, wobei die Gasphase und die Flüssigphase in einem Separator getrennt werden, wobei die das desulfurierte Benzin sowie einen Teil des gelösten H_2S enthaltende Flüssigfraktion einem Strippabschnitt zugeführt wird und die hauptsächlich aus Wasserstoff bestehende Gasfraktion, die den Hauptteil des H_2S enthält, einem Reinigungsabschnitt zugeführt wird, und wobei der Durchsatz von Wasserstoff in der Hydrodesulfurierungseinheit HDS2 derart beschaffen ist, dass das Verhältnis zwischen dem in Normal- m^3 pro Stunde ausgedrückten Durchsatz von Wasserstoff und dem in m^3 pro Stunde oder Normalbedingungen ausgedrückten Durchsatz des zu behandelnden Einsatzstoffs kleiner als 80 % des im Hydrodesulfurierungsschritt HDS1 zur Desulfurierung verwendeten Verhältnisses von Durchsätzen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend einen einzigen Abschnitt zur Reinigung und Rückführung von überschüssigem Wasserstoff aus den Hydrodesulfurierungsschritten HDS1 und HDS2.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei zumindest der gesamte für die in den beiden Hydrodesulfurierungsschritten erfolgenden Reaktionen benötigte Wasserstoff über einen einzigen der Hydrodesulfurierungsschritte zugeführt wird und wobei die Gasspülung dieses Hydrodesulfurierungsschritts der Reinigungsbehandlung zugeführt wird, von der nur das gereinigte gasförmige Produkt zu der anderen Hydrodesulfurierungseinheit zurückgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei zumindest der gesamte für die in den beiden Hydrodesulfurierungsschritten erfolgenden Reaktionen benötigte Wasserstoff über den Hydrodesulfurierungsschritt HDS2 zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Einsatzstoff vorbehandelt wird, um:
 - die Diolefine selektiv zu Monoolefinen zu hydrieren,
 - die gesättigten leichten Schwefelverbindungen durch Reaktion mit den Monoolefinen in schwerere Sulfide oder Mercaptane umzuwandeln.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei dem Metall der Gruppe VI um Molybdän oder Wolfram handelt und es sich bei dem Metall der Gruppe VIII um Nickel oder Cobalt handelt.

Claims

1. Process for producing gasolines with a low content of sulfur and mercaptans, the feedstock corresponding to a gasoline from a catalytic cracking unit, the distillation range of which is between 0°C and 300°C, said gasoline being distilled into three fractions:

- a light fraction corresponding to a gasoline fraction with a boiling point below 100°C, said light fraction being rich in monoolefins and in saturated sulfur-containing compounds;
- a heavy gasoline fraction corresponding to a gasoline fraction with a boiling point above 180°C, said heavy fraction being rich in sulfur-containing compounds of benzothiophene types, rich in aromatic compounds, to a lesser degree rich in alkylthiophenes, and poor in olefinic compounds;
- a core fraction corresponding to the intermediate fraction between the light fraction and the heavy fraction, said core fraction being rich in monoolefins and in sulfur-containing compounds of benzothiophene types,

said process comprising at least two hydrodesulfurization steps HDS1 and HDS2 carried out at the same time on two different cuts of the gasoline constituting the feedstock;

the HDS1 step treating the mixture constituted of the light gasoline fraction and said intermediate fraction or the intermediate fraction alone consisting in bringing the gasoline to be treated into contact with hydrogen at a temperature between 200°C and 400°C, a pressure between 0.5 and 5 MPa, and at a space velocity, defined as being the ratio of the flow rate of gasoline to be treated, expressed in m³ per hour, under standard conditions, per m³ of catalyst, of between 0.5 h⁻¹ and 20 h⁻¹, in one or more reactors in series containing one or more catalysts suitable for carrying out the hydrodesulfurization selectively with a degree of hydrogenation of the monoolefins of less than 60%, said catalyst containing at least one group VI metal and/or at least one group VIII metal on a support, the porosity of the catalyst before sulfuration having a mean pore diameter of greater than 20 nm measured by mercury porosimetry according to the ASTM D4284-92 standard with a wetting angle of 140°, the surface density of the group VI metal is, according to the invention, between 2×10^{-4} and 4.0×10^{-3} grams of oxide of said metal per m² of support, it being understood that during a catalyst concatenation, the process comprises a series of hydrodesulfurization steps such that the activity of the catalyst of a step n+1 is between 1% and 90% of the activity of the catalyst of step n,

and in which the flow rate of hydrogen in the hydrodesulfurization unit HDS1 is such that the ratio of the hydrogen flow rate, expressed in normal m³ per hour to the flow rate of feedstock to be treated, expressed in m³ per hour, under standard conditions, is between 50 Nm³/m³ and 1000 Nm³/m³, the degree of desulfurization achieved during the HDS1 step being greater than 80%,

then, after the hydrodesulfurization HDS1, the reaction mixture is cooled to a temperature below 60°C in order to condense the hydrocarbons, the gas and liquid phases being separated in a separator, said liquid fraction containing the desulfurized gasoline and also a fraction of the dissolved H₂S is sent to a stripping section, said gas fraction, constituted mainly of hydrogen and which contains most of the H₂S, is sent to a purification section, and the step HDS2 treating the heavy fraction of the gasoline by bringing the gasoline to be treated into contact with hydrogen at a temperature between 220°C and 450°C, a pressure between 0.5 and 10 MPa, and at a space velocity, defined as being the ratio of the flow rate of gasoline to be treated, expressed in m³ per hour, under standard conditions, per m³ of catalyst, of between 0.3 h⁻¹ and 20 h⁻¹, in one or more reactors in series containing one or more catalysts suitable for carrying out the hydrodesulfurization selectively or nonselectively, the degree of hydrogenation of the monoolefins being less than 90% in the case of selective hydrodesulfurization, said catalyst containing at least one group VI metal and/or at least one group VIII metal on a support, the porosity of the catalyst before sulfuration having a mean pore diameter of greater than 20 nm measured by mercury porosimetry according to the ASTM D4284-92 standard with a wetting angle of 140°, the surface density of the group VI metal is, according to the invention, between 2×10^{-4} and 4.0×10^{-3} grams of oxide of said metal per m² of support, it being understood that during a catalyst concatenation, the process comprises a series of hydrodesulfurization steps such that the activity of the catalyst of a step n+1 is between 1% and 90% of the activity of the catalyst of step n,

and in which the flow rate of hydrogen in the hydrodesulfurization unit HDS2 is such that the ratio of the hydrogen flow rate, expressed in normal m³ per hour to the flow rate of feedstock to be treated, expressed in m³ per hour, under standard conditions, is between 30 Nm³/m³ and 800 Nm³/m³, then, after the hydrodesulfurization HDS2, the reaction mixture is cooled to a temperature below 60°C in order to condense the hydrocarbons, the gas and liquid phases being separated in a separator, said liquid fraction containing the desulfurized gasoline and also a fraction of the dissolved H₂S is sent to a stripping section, said gas fraction, constituted mainly of hydrogen and which contains most of the H₂S, is sent to a purification section, and in which the flow rate of hydrogen in the hydrodesulfurization step HDS2 is such that the ratio of the hydrogen flow rate, expressed in normal m³ per hour to the flow rate of feedstock to be treated, expressed in m³ per hour, under standard conditions, is less than 80% of the ratio of the flow rates used to desulfurize in the hydrodesulfurization step HDS1.

2. Process according to Claim 1, comprising a single section for purifying and recycling excess hydrogen from the hydrodesulfurization steps HDS1 and HDS2.

3. Process according to Claim 1 or Claim 2, in which at least all of the hydrogen necessary for the reactions occurring in the two hydrodesulfurization steps is admitted through only one of the hydrodesulfurization steps and in which the gas purge from this hydrodesulfurization step is sent to the purification treatment, the purified gaseous product from which is recycled only to the other hydrodesulfurization unit.
4. Process according to Claim 3, in which at least all of the hydrogen necessary for the reactions occurring in the two hydrodesulfurization steps is admitted through the hydrodesulfurization step HDS2.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, in which the feedstock is pretreated so as to:
- selectively hydrogenate the diolefins to monoolefins;
 - convert the saturated light sulfur-containing compounds into heavier sulfides or mercaptans by reaction with the monoolefins.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, in which the group VI metal is molybdenum or tungsten and the group VIII metal is nickel or cobalt.

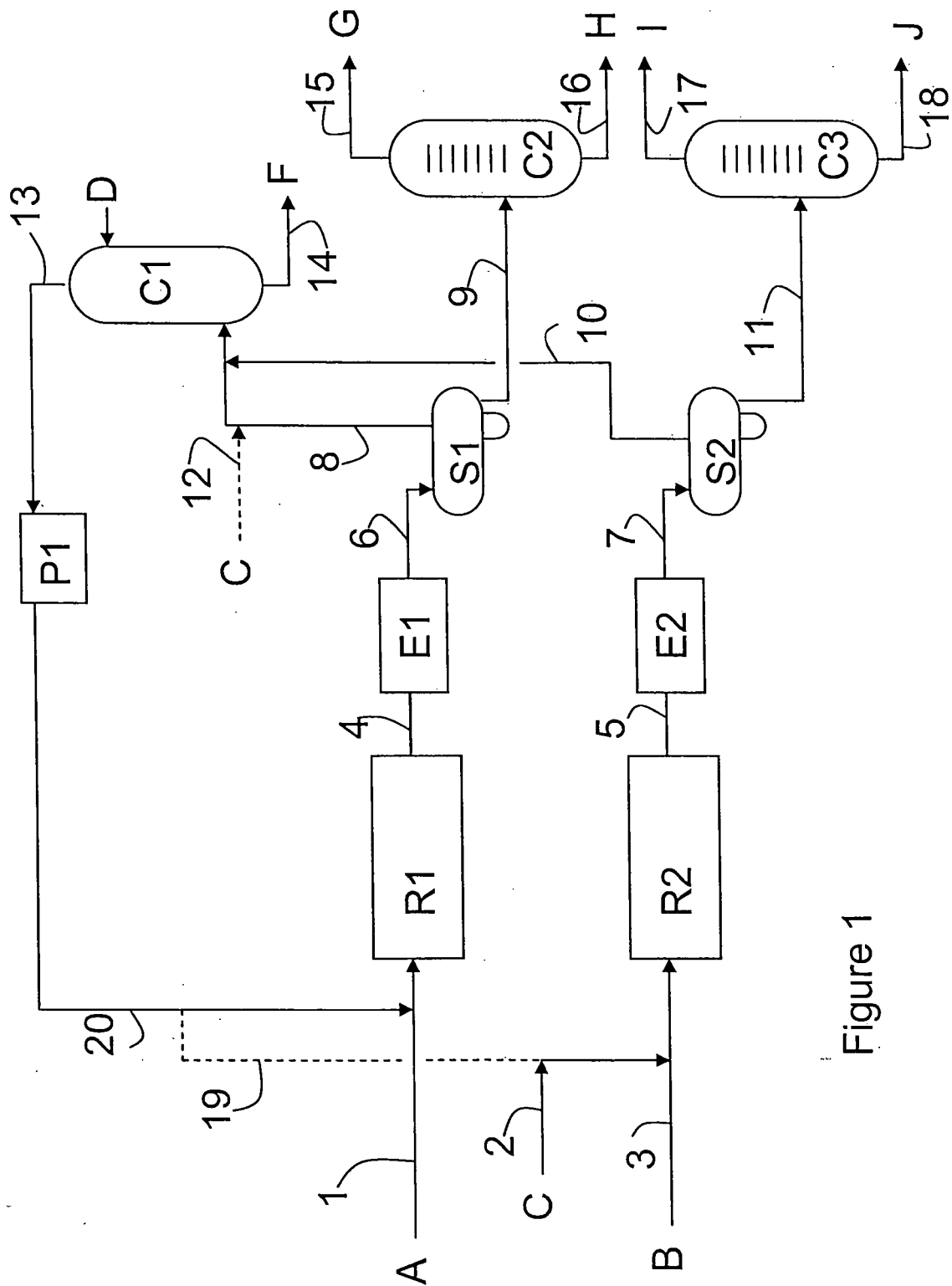


Figure 1

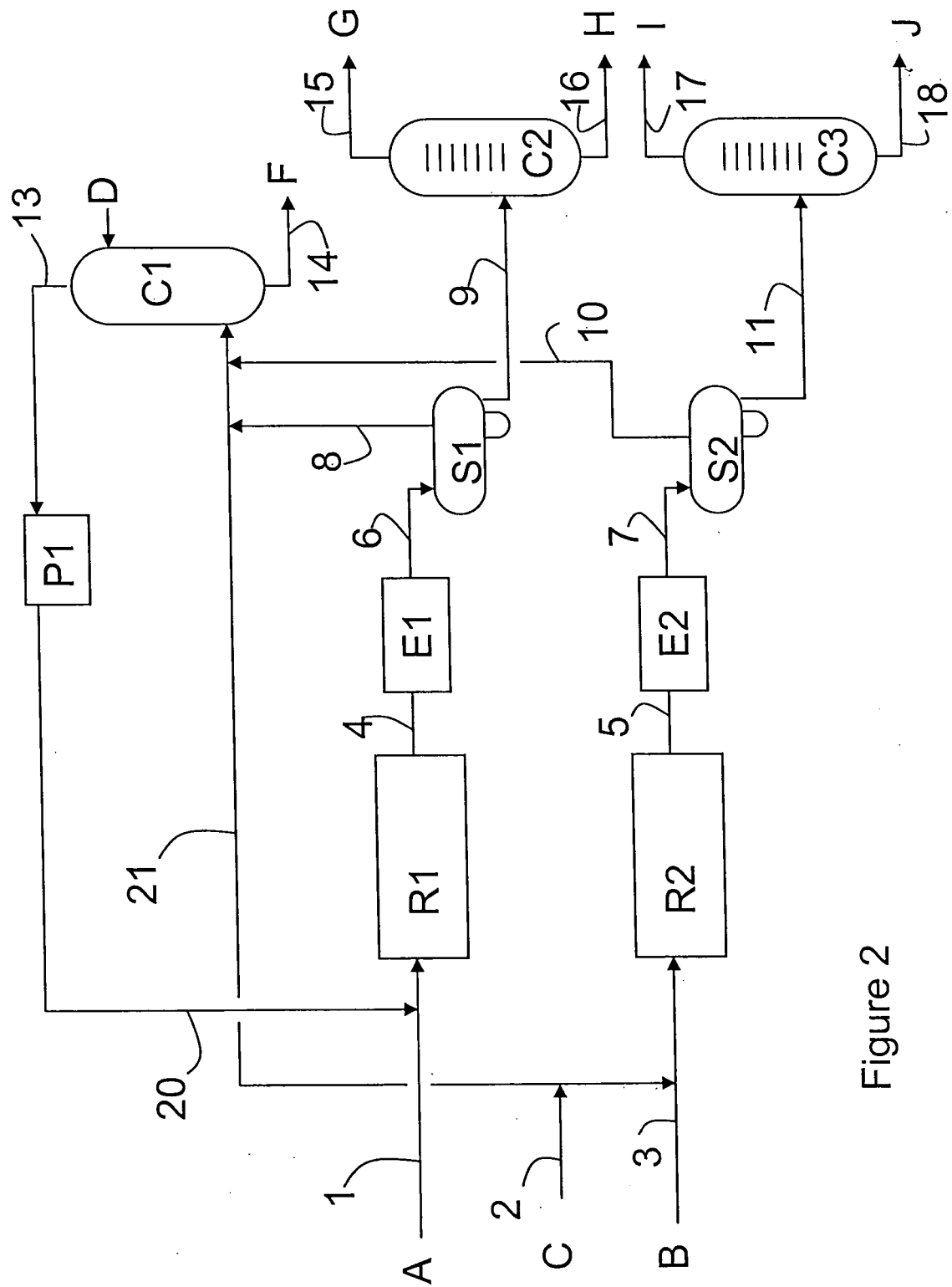


Figure 2

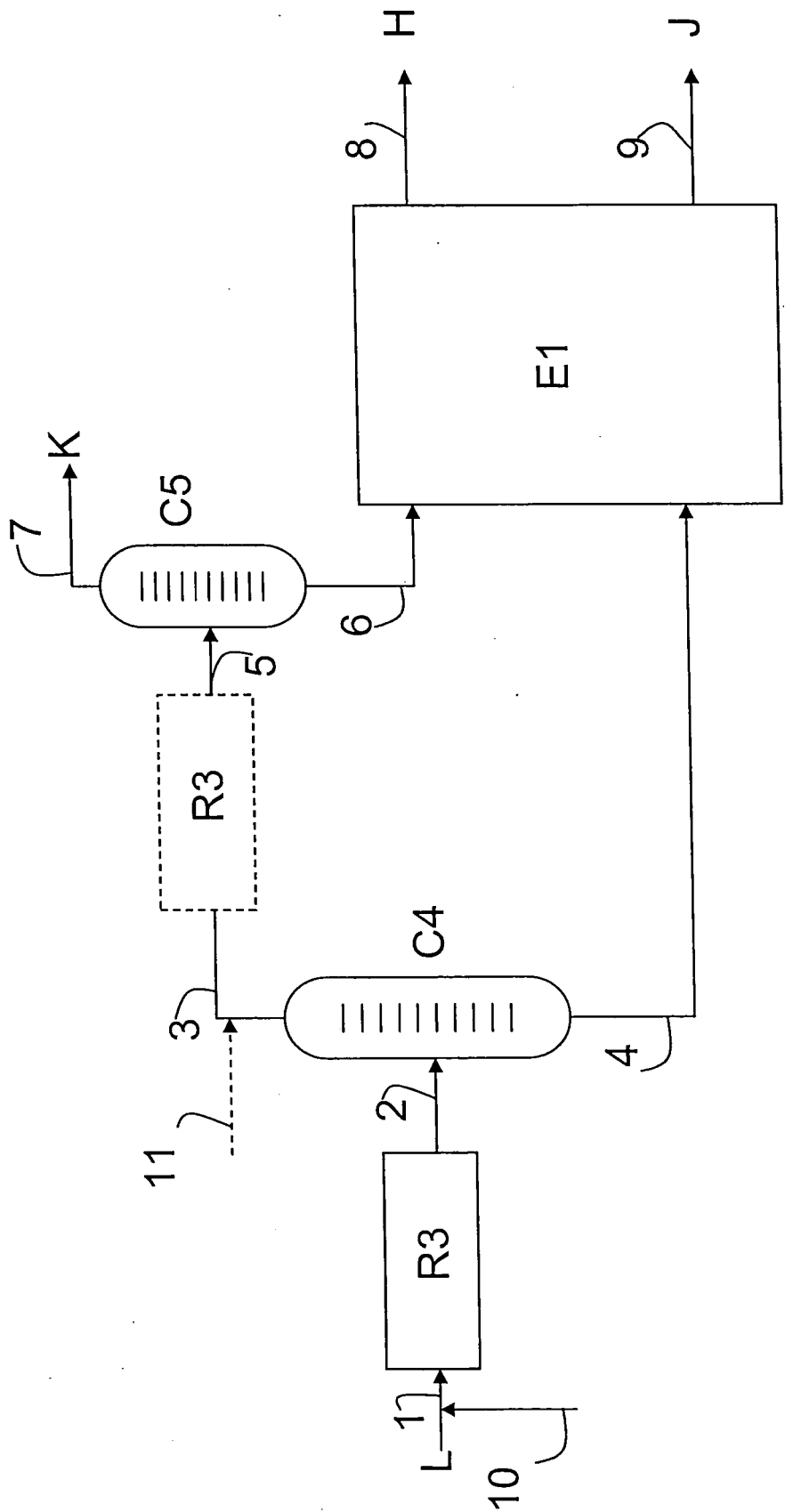


Figure 3

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 0725126 A1 [0008]
- US 6596157 B2 [0009]
- US 6960291 B [0011]
- WO 0179391 A [0011]
- US 20030042175 A [0012]

Littérature non-brevet citée dans la description

- Handbook of Chemistry and Physics. 1995 [0042]