

(19)



(11)

**EP 2 816 094 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:  
**29.04.2020 Bulletin 2020/18**

(51) Int Cl.:  
**C10G 65/04 (2006.01) C10G 67/02 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **14305833.7**

(22) Date de dépôt: **02.06.2014**

(54) **PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UNE ESSENCE À BASSE TENEUR EN SOUFRE ET EN MERCAPTANS**

HERSTELLUNGSVERFAHREN EINER ESSENZ MIT NIEDRIGEM SCHWEFEL- UND MERCAPTANGEHALT

METHOD FOR PRODUCING GASOLINE WITH LOW SULPHUR AND MERCAPTAN CONTENT

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

(30) Priorité: **19.06.2013 FR 1355749**  
**28.04.2014 FR 1453795**

(43) Date de publication de la demande:  
**24.12.2014 Bulletin 2014/52**

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

(72) Inventeurs:  
• **Gornay, Julien**  
**69520 Grigny (FR)**

- **Leflaive, Philibert**  
**69780 Mions (FR)**
- **Pucci, Annick**  
**78290 Croissy-sur-Seine (FR)**
- **Touzalin, Olivier**  
**69004 Lyon (FR)**

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

(56) Documents cités:  
**US-A1- 2003 209 467 US-A1- 2004 129 606**  
**US-A1- 2005 252 831 US-A1- 2007 114 156**

**EP 2 816 094 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

**[0001]** La présente invention concerne un procédé de production d'essence à basse teneur en soufre et en mercaptans.

### 5 Etat de la technique

**[0002]** La production d'essences répondant aux nouvelles normes environnementales nécessite que l'on diminue de façon importante leur teneur en soufre.

10 **[0003]** Il est par ailleurs connu que les essences de conversion, et plus particulièrement celles provenant du craquage catalytique, qui peuvent représenter 30 à 50 % du pool essence, présentent des teneurs élevées en mono-oléfines et en soufre.

15 **[0004]** Le soufre présent dans les essences est pour cette raison imputable, à près de 90%, aux essences issues des procédés de craquage catalytique, que l'on appellera dans la suite essences de FCC (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne, que l'on peut traduire par craquage catalytique en lit fluidisé). Les essences de FCC constituent donc la charge préférée du procédé de la présente invention.

20 **[0005]** Parmi les voies possibles pour produire des carburants à faible teneur en soufre, celle qui a été très largement retenue consiste à traiter spécifiquement les bases essences riches en soufre par des procédés d'hydrodésulfuration catalytique en présence d'hydrogène. Les procédés traditionnels désulfurent les essences de manière non sélective en hydrogénant une grande partie des mono-oléfines, ce qui engendre une forte perte en indice d'octane et une forte consommation d'hydrogène. Les procédés les plus récents, tels que le procédé Prime G+ (marque commerciale), permettent de désulfurer les essences de craquage riches en oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane et la forte consommation d'hydrogène qui en résulte. De tels procédés sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1077247 et EP 1174485. US 2004/0129606 et US 2005/0252831 divulguent un procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés et des oléfines.

25 **[0006]** Les composés soufrés résiduels généralement présents dans l'essence désulfurée peuvent être séparés en deux familles distinctes : les composés soufrés non convertis présents dans la charge d'une part, et les composés soufrés formés dans le réacteur par des réactions secondaires dites de recombinaison. Parmi cette dernière famille de composés soufrés, les composés majoritaires sont les mercaptans issus de l'addition de l'H<sub>2</sub>S formé dans le réacteur sur les mono-oléfines présentes dans la charge. Les mercaptans de formule chimique R-SH, où R est un groupement alkyle, sont également appelés mercaptans de recombinaison et représentent généralement entre 20% et 80% poids du soufre résiduel dans les essences désulfurées.

30 **[0007]** L'obtention d'une essence à très basse teneur en soufre, typiquement à une teneur inférieure à 10 ppm poids telle que requise en Europe, requiert donc l'élimination d'au moins une partie des mercaptans de recombinaison. Cette réduction de la teneur en mercaptans de recombinaison peut être réalisée par hydrodésulfuration catalytique mais cela entraîne l'hydrogénation d'une partie importante des mono-oléfines présentes dans l'essence et qui a alors pour conséquence une forte diminution de l'indice d'octane de l'essence ainsi qu'une surconsommation d'hydrogène.

35 **[0008]** Afin de limiter ces inconvénients, différentes solutions sont décrites dans la littérature pour désulfurer les essences de craquage à l'aide de combinaison d'étapes d'hydrodésulfuration et d'élimination des mercaptans de recombinaison par une technique judicieusement choisie pour éviter l'hydrogénation des mono-oléfines présentes, afin de préserver l'indice d'octane (voir par exemple US 7799210, US 6960291, US 6387249 et US 2007114156) .

40 **[0009]** Il apparait cependant que si ces combinaisons mettant en œuvre une étape finale d'élimination des mercaptans de recombinaison sont particulièrement adaptées lorsqu'une très basse teneur en soufre est recherchée, celles-ci peuvent se révéler très coûteuses lorsque la quantité de mercaptans à éliminer est élevée; en effet cela nécessite par exemple de fortes consommations d'adsorbant ou de solvant. Une telle situation peut notamment se produire lorsque la teneur en mercaptans admissible dans le pool essence est nettement inférieure à la spécification en soufre total, ce qui est le cas dans nombre de pays, notamment en Asie. En effet, le soufre présent sous forme de mercaptans ou sous forme de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) dans les carburants peut, outre induire des problèmes de toxicité et d'odeur, générer l'attaque de nombreux matériaux métalliques et non métalliques présents dans les systèmes de distribution. La quasi-totalité des pays ont donc une spécification très basse en mercaptans dans les carburants (typiquement inférieure à 10 ppm RSH (mesure de la teneur en mercaptans par potentiométrie, méthode ASTM D 3227), y compris dans les cas où la spécification en soufre total est relativement élevée, par exemple entre 50 et 500 ppm poids. D'autres pays ont adopté une mesure de "Doctor Test" pour quantifier les mercaptans avec une spécification négative à respecter (méthode ASTM D4952 - 12).

45 **[0010]** Ainsi dans certains cas, il apparait que la spécification la plus contraignante, car la plus difficile à atteindre sans nuire à l'indice d'octane, est la spécification en mercaptans et non celle du soufre total.

50 **[0011]** Un but de la présente invention est de proposer un procédé de traitement d'une essence contenant du soufre, dont une partie est sous forme de mercaptans, qui permet de diminuer la teneur en mercaptans de ladite fraction hydrocarbonée tout en limitant au maximum la perte d'octane et la consommation de réactifs tels que l'hydrogène ou

des solvants d'extraction.

### Résumé de l'invention

5 **[0012]** L'invention a pour objet un procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés et des oléfines, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes:

10 a) on met en contact dans au moins un réacteur, l'essence, de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrodésulfuration à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 0,5 et 5 MPa, avec une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, de manière à convertir au moins une partie des composés soufrés en H<sub>2</sub>S;

b) on effectue une étape de séparation de l'H<sub>2</sub>S formé et présent dans l'effluent issu de l'étape a).

15 c) on met en contact, dans un réacteur, l'effluent appauvri en H<sub>2</sub>S issu de l'étape b), avec un catalyseur contenant au moins un sulfure d'au moins un métal de transition choisi parmi un métal du groupe VIb, un métal du groupe VIII et le cuivre, seul ou en mélange ou de plomb déposé sur un support poreux, apte à transformer les composés soufrés de la famille des mercaptans, par réaction avec les oléfines de l'essence en composés soufrés du type thioéther, l'étape c) étant réalisée une température comprise entre 30°C et 250°C, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0, 5 et 10 h<sup>-1</sup>, une pression comprise entre 0,4 et 5 MPa et un rapport H<sub>2</sub>/charge compris entre 0 et 20 10 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge, de manière à produire une essence issue de l'étape c) ayant une teneur en mercaptans réduite par rapport à celle de l'effluent issu de l'étape b).

25 **[0013]** Il a en effet été constaté de façon surprenante que l'utilisation d'un catalyseur et de conditions opératoires spécifiques en aval d'un réacteur d'hydrodésulfuration des essences permettait une conversion suffisante des mercaptans de recombinaison, qui sont généralement des composés peu réactifs, en composés du type thioéther par réaction avec les oléfines. Ainsi l'étape c) de démercaptisation, que l'on peut également qualifier d'étape d'adoucissement non désulfurant, permet de produire une essence ayant une spécification de teneur basse en mercaptans sans nécessiter une étape de finition d'hydrodésulfuration sévère et coûteuse.

30 **[0014]** Un autre avantage du procédé selon l'invention vient du fait qu'il permet d'atteindre une teneur très basse en mercaptans (e.g. inférieure à 10 ppm poids) dans l'essence désulfurée finale avec des conditions opératoires pour l'étape d'hydrodésulfuration (étape a) beaucoup moins sévères (par exemple diminution importante de la température et/ou de la pression opératoire), ce qui a pour effet de limiter la perte d'octane, d'augmenter de la durée de vie du catalyseur de l'étape d'hydrodésulfuration et également de réduire la consommation d'énergie.

35 **[0015]** Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur de l'étape c) comprend :

- un support constitué d'alumine gamma ou delta de surface spécifique comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 350 m<sup>2</sup>/g
- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIB comprise entre 1% et 30% poids par rapport au poids total du catalyseur,
- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIII comprise entre 1% et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur,
- un taux de sulfuration des métaux constituant ledit catalyseur au moins égal à 60%,
- un rapport molaire entre le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIB compris entre 0,6 et 3 mol/mol.

45 **[0016]** De préférence le métal du groupe VIII est le nickel et le métal du groupe VIB est le molybdène.

**[0017]** Selon un mode de réalisation, le catalyseur de l'étape c) comprend :

- un support constitué uniquement d'alumine gamma de surface spécifique comprise entre 180 m<sup>2</sup>/g et 270 m<sup>2</sup>/g ;
- une teneur en poids d'oxyde de nickel comprise entre 4 et 12% par rapport au poids total de catalyseur ;
- une teneur en poids d'oxyde de molybdène comprise entre 6% et 18% par rapport au poids total de catalyseur ;
- un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 1 et 2,5 mol/mol; et
- un taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur supérieur à 80%.

55 **[0018]** Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape dans laquelle l'effluent issu de l'étape b) est mélangé avec une coupe d'hydrocarbures choisie parmi une coupe GPL (gaz de pétrole liquéfié), une coupe essence issue d'une distillation du pétrole brut, d'une unité de pyrolyse, d'une unité de cokéfaction, d'une unité d'hydrocraquage, d'une unité d'oligomérisation et une coupe oléfinique en C<sub>4</sub>, et le mélange est traité à l'étape c). Selon une variante préférée selon laquelle l'effluent issu de l'étape b) est traité en mélange avec une coupe oléfinique en C<sub>4</sub>, l'effluent issu de l'étape c) est fractionné de manière à séparer une coupe oléfinique en C<sub>4</sub> non réagie et ladite coupe oléfinique en C<sub>4</sub> non réagie

est recyclée dans le réacteur de l'étape c). Selon ce mode de réalisation préféré, on mélange l'effluent issu de l'étape b) avec une coupe oléfinique en C4 afin de favoriser la réaction d'addition des mercaptans sur des oléfines dans le réacteur d'adoucissement. Avantagusement, on fractionne l'effluent issu de l'étape c) d'adoucissement de manière à séparer une coupe contenant des oléfines en C4 qui n'ont pas réagi et on recycle ladite coupe oléfinique en C4 dans le réacteur d'adoucissement.

**[0019]** Alternativement, avant l'étape a) on effectue une étape de distillation de l'essence de manière à fractionner ladite essence en au moins deux coupes essence légère et lourde et on traite la coupe essence lourde dans les étapes a), b) et c).

**[0020]** Selon une autre forme de réalisation, l'effluent issu de l'étape b) est mélangé avec la coupe essence légère issue de la distillation de sorte à produire un mélange et ledit mélange est traité à l'étape c).

**[0021]** Il est également possible dans le cadre de l'invention d'effectuer avant l'étape a) une étape de distillation de l'essence de manière à fractionner ladite essence en au moins deux coupes essence légère et lourde, on traite la coupe essence lourde dans l'étape a), on mélange la coupe essence légère avec l'effluent issu de l'étape a) de sorte à produire un mélange et ledit mélange est traité dans les étapes b) et c).

**[0022]** De préférence, dans le cadre des modes de réalisation décrits plus haut, le mélange avec les coupes essences légères contient jusqu'à 50% volume de la coupe essence légère.

**[0023]** Selon un autre mode de réalisation du procédé, avant l'étape a) on effectue une étape de distillation de l'essence de manière à fractionner ladite essence en au moins trois coupes essence légère, intermédiaire et lourde respectivement et ensuite on traite la coupe essence intermédiaire dans l'étape a) puis l'étape b) et l'étape c). Dans ce mode de réalisation, la coupe essence lourde issue de la distillation est avantagusement traitée dans une étape d'hydrodésulfuration dans une unité dédiée et puis soumise à une étape d'adoucissement en mercaptans après élimination de l'H<sub>2</sub>S. L'étape d'adoucissement de la coupe essence lourde désulfurée peut être effectuée soit dans un réacteur dédié soit dans le même réacteur d'adoucissement que celui qui traite la coupe essence intermédiaire (les coupes intermédiaire et lourdes sont traitées en mélange dans un réacteur d'adoucissement).

**[0024]** Il est également possible, avant l'étape a) et avant toute éventuelle étape de distillation, de mettre en contact l'essence avec de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrogénation sélective pour hydrogéner sélectivement les dioléfiniques contenues dans ladite essence en oléfines. Cette étape d'hydrogénation sélective des dioléfiniques peut être opérée dans une colonne de distillation catalytique équipée d'une section comprenant un catalyseur d'hydrogénation sélective.

**[0025]** Dans le cadre de l'invention et de manière alternative, les étapes a) et/ou c) peuvent être mises en œuvre dans des réacteurs qui sont des colonnes catalytiques incluant au moins un lit catalytique, dans lesquelles se réalisent à la fois la réaction catalytique et la séparation de l'essence en au moins deux coupes (ou fraction). Dans le cas où l'étape a) est réalisée dans une colonne catalytique, les coupes issues de la colonne catalytique sont envoyées à l'étape b) et c) séparément ou en mélange pour en abaisser la teneur en mercaptans. Selon une autre forme de réalisation dans laquelle l'étape a) est effectuée dans une colonne catalytique, seule la coupe légère, soutirée en tête de la colonne catalytique qui concentre les mercaptans, est envoyée aux étapes b) et c).

**[0026]** Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend en outre une étape d) dans laquelle on envoie l'effluent issu de l'étape c) dans une colonne de fractionnement et on sépare une coupe essence à basse teneur en mercaptans en tête de la colonne de fractionnement et une coupe d'hydrocarbures contenant des composés thioéthers en fond de la colonne de fractionnement.

**[0027]** Les étapes c) et d) sont de façon avantageuse réalisées de façon concomitante dans une colonne de distillation catalytique comprenant un lit de catalyseur de l'étape c).

**[0028]** De préférence, le catalyseur de l'étape a) contient au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII sur un support ayant une surface spécifique inférieure à 250 m<sup>2</sup>/g, dans lequel la teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est comprise entre 0,5 et 15% poids et la teneur en métal du groupe VIB, exprimée en oxyde, est comprise entre 1,5 et 60% poids par rapport au poids de catalyseur.

Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur de l'étape a) comprend du cobalt et du molybdène et la densité de molybdène, exprimée comme étant le rapport entre ladite teneur en poids de MoO<sub>3</sub> et la surface spécifique du catalyseur, est supérieure à 7.10<sup>-4</sup> et de préférence supérieure à 12.10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>.

**[0029]** Avantagusement, l'étape c) est réalisée en absence d'apport d'hydrogène.

### Description détaillée de l'invention

#### - Description de la charge :

**[0030]** L'invention concerne un procédé de traitement d'essences comprenant tout type de familles chimiques et notamment des dioléfiniques, des mono-oléfiniques, et des composés soufrés. La présente invention trouve particulièrement son application dans la transformation des essences de conversion, et en particulier des essences en provenance du craquage catalytique, du craquage catalytique en lit fluide (FCC), d'un procédé de cokéfaction, d'un procédé de visco-

réduction, ou d'un procédé de pyrolyse. Par exemple, les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids de mono-oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre

**[0031]** L'essence traitée présente généralement une température d'ébullition inférieure à 350°C, de préférence inférieure à 300°C et de façon très préférée inférieure à 220°C. Les charges pour lesquelles s'applique le procédé selon l'invention ont une température d'ébullition comprise entre 0°C et 280°C, de préférence comprise entre 30°C et 250°C. Les charges peuvent également contenir des hydrocarbures à 3 ou 4 atomes de carbone.

#### - Description de l'étape d'hydrodésulfuration catalytique (étape a)

**[0032]** L'étape d'hydrodésulfuration est mise en œuvre pour réduire la teneur en soufre de l'essence à traiter en convertissant les composés soufrés en H<sub>2</sub>S qui est ensuite éliminé dans l'étape b). Sa mise en œuvre est particulièrement nécessaire lorsque la charge à désulfurer contient plus de 100 ppm poids de soufre et de façon plus générale plus de 50 ppm poids de soufre.

**[0033]** L'étape d'hydrodésulfuration consiste à mettre en contact l'essence à traiter avec de l'hydrogène, dans un ou plusieurs réacteurs d'hydrodésulfuration, contenant un ou plusieurs catalyseurs adaptés pour réaliser l'hydrodésulfuration.

**[0034]** Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'étape a) est mise en œuvre dans le but de réaliser une hydrodésulfuration de façon sélective, c'est-à-dire avec un taux d'hydrogénation des mono-oléfines inférieur à 80%, de préférence inférieur à 70% et de façon très préférée inférieure à 60%.

**[0035]** La pression d'opération de cette étape est généralement comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa et de préférence comprise entre 1 MPa et 3 MPa. La température est généralement comprise entre 200°C et 400°C et de préférence comprise entre 220°C et 380°C. Dans le cas où l'étape a) d'hydrodésulfuration est effectuée dans plusieurs réacteurs en série, la température moyenne d'opération de chaque réacteur est généralement supérieure d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C et de façon très préférée d'au moins 30°C à la température d'opération du réacteur qui le précède.

**[0036]** La quantité de catalyseur mise en œuvre dans chaque réacteur est généralement telle que le rapport entre le débit d'essence à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards, par m<sup>3</sup> de catalyseur (également appelé vitesse spatiale) est compris entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 20 h<sup>-1</sup> et de préférence entre 1 h<sup>-1</sup> et 15 h<sup>-1</sup>. De façon très préférée, le réacteur d'hydrodésulfuration est opéré avec une vitesse spatiale comprise entre 2 h<sup>-1</sup> et 8 h<sup>-1</sup>.

**[0037]** Le débit d'hydrogène est généralement tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure (Nm<sup>3</sup>/h) et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards est compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, de préférence entre 70 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 800 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

**[0038]** Le taux de désulfuration, qui dépend de la teneur en soufre de la charge à traiter, est généralement supérieur à 50% et de préférence supérieur à 70% de sorte que le produit issu de l'étape a) contient moins de 100 ppm poids de soufre et de façon préférée moins de 50 ppm poids de soufre.

**[0039]** 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, comme enseigné dans le document EP 1612255.

**[0040]** Tout catalyseur connu de l'homme de l'art capable de promouvoir les réactions de transformation du soufre organique en H<sub>2</sub>S en présence d'hydrogène peut être utilisé dans le cadre de l'invention. Toutefois, selon un mode particulier de réalisation de l'invention, il est préféré l'utilisation de catalyseurs présentant une bonne sélectivité vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration par rapport à la réaction d'hydrogénation des oléfines.

**[0041]** De préférence, le catalyseur d'hydrodésulfuration de l'étape a) contient généralement au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII sur un support (les groupes VIB et VIII selon la classification CAS correspondent respectivement aux métaux des groupes 6 et des groupes 8 à 10 de la nouvelle classification IUPAC selon CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Le métal du groupe VIB est de préférence le molybdène ou le tungstène et le métal du groupe VIII est de préférence choisi parmi le nickel ou le cobalt. Selon un mode de réalisation très préféré, le catalyseur de l'étape a) comprend du cobalt et du molybdène.

**[0042]** La teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est généralement comprise entre 0,5% et 15% poids, préférentiellement entre 1% et 10% poids par rapport au poids total du catalyseur. La teneur en métal du groupe VIB est généralement comprise entre 1,5% et 60% poids, préférentiellement entre 3% et 50% poids par rapport au poids total du catalyseur.

**[0043]** Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux, tel que par exemple une alumine, une silice-alumine, de la magnésie, de la silice ou de l'oxyde de titane, seuls ou en mélange. De manière très préférée, le support est essentiellement constitué d'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

par rapport au poids total du support. Il peut éventuellement être constitué uniquement d'une alumine de transition.

**[0044]** Le catalyseur d'hydrodésulfuration présente de préférence une surface spécifique inférieure à 250 m<sup>2</sup>/g, de manière plus préférée inférieure à 230 m<sup>2</sup>/g, et de manière très préférée inférieure à 190 m<sup>2</sup>/g.

**[0045]** Pour minimiser l'hydrogénation des oléfines, il est avantageux d'utiliser un catalyseur comprenant du molybdène seul ou en mélange avec du nickel ou du cobalt et dans lequel la densité de molybdène, exprimée comme étant le rapport entre ladite teneur en poids de MoO<sub>3</sub> et la surface spécifique du catalyseur, est supérieure à 7.10<sup>-4</sup> et de préférence supérieure à 12.10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>. De manière très préférée, on choisit un catalyseur comprenant du cobalt et du molybdène dont la densité de molybdène, exprimée comme étant le rapport entre ladite teneur en poids de MoO<sub>3</sub> et la surface spécifique du catalyseur, est supérieure à 7.10<sup>-4</sup> et de préférence supérieure à 12.10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>.

**[0046]** Avantagusement le catalyseur d'hydrodésulfuration, avant sulfuration, présente un diamètre moyen de pore 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 est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°.

**[0047]** Le dépôt des métaux sur le support est obtenu pour toutes méthodes connues de l'homme de l'art telles que par exemples l'imprégnation à sec, par excès d'une solution contenant les précurseurs de métaux. Ladite solution est choisie de manière à pouvoir solubiliser les précurseurs de métaux dans les concentrations désirées. Dans le cas de la synthèse d'un catalyseur CoMo, par exemple, le précurseur de molybdène peut être l'oxyde de molybdène, l'heptamolybdate d'ammonium. Par ailleurs, pour le cobalt on peut citer par exemple le nitrate de cobalt, l'hydroxyde de cobalt, le carbonate de cobalt. Les précurseurs sont généralement dissous en milieu permettant leur solubilisation dans les concentrations désirés. Celle-ci peut être donc selon les cas réalisés en milieu aqueux et/ou en milieu organique.

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

**[0049]** Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. L'introduction du soufre peut intervenir avant ou après toute étape d'activation, c'est-à-dire de calcination ou de réduction. De préférence, aucune étape d'oxydation du catalyseur n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré a été introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit ex situ, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou in situ, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence sulfuré par passage d'une charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H<sub>2</sub>S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

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

**[0051]** Selon un mode de réalisation alternatif, l'étape a) est mise en œuvre dans une colonne de distillation catalytique munie d'une section comprenant un catalyseur d'hydrodésulfuration, dans laquelle se réalisent à la fois la réaction catalytique d'hydrodésulfuration et la séparation de l'essence en au moins deux coupes (ou fractions). De préférence, la colonne de distillation catalytique comporte deux lits de catalyseur d'hydrodésulfuration et la charge est envoyée dans la colonne entre les deux lits de catalyseur.

#### - Étape de séparation de l'hydrogène et de l'H<sub>2</sub>S (étape b)

**[0052]** Cette étape est mise en œuvre afin de séparer l'excès d'hydrogène ainsi que l'H<sub>2</sub>S formé lors de l'étape a) de l'effluent issu de l'étape a). Toute méthode connue de l'homme du métier peut être envisagée.

**[0053]** Selon un premier mode de réalisation préféré, après l'étape a) d'hydrodésulfuration, l'effluent est refroidi à une température généralement inférieure à 80°C et de préférence inférieure à 60°C afin de condenser les hydrocarbures. Les phases gaz et liquide sont ensuite séparées dans un ballon de séparation. La fraction liquide qui contient l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l'H<sub>2</sub>S dissous est envoyée vers une colonne de stabilisation ou débutaniseur. Cette colonne sépare une coupe de tête essentiellement constituée d'H<sub>2</sub>S résiduel et de composés hydrocarbures ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à celle du butane et une coupe de fond débarrassée de l'H<sub>2</sub>S, appelée essence stabilisée, contenant les composés ayant une température d'ébullition supérieure à celle du butane.

**[0054]** Selon un second mode de réalisation préféré, après l'étape de condensation, la fraction liquide qui contient l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l'H<sub>2</sub>S dissous est envoyée vers une section de stripage, tandis que la fraction gazeuse constituée principalement d'hydrogène et de H<sub>2</sub>S est envoyée vers une section de purification. Le stripage peut être réalisée en chauffant la fraction hydrocarbonée seule ou avec une injection d'hydrogène ou de vapeur d'eau, dans une colonne de distillation afin d'extraire, en tête les composés légers qui ont été entraînés par dissolution dans la fraction liquide ainsi que l'H<sub>2</sub>S résiduel dissous. La température de l'essence strippée récupérée en fond de colonne est généralement comprise entre 120°C et 250°C.

**[0055]** L'étape b) est de préférence mise en œuvre afin que le soufre sous forme d'H<sub>2</sub>S restant dans l'essence désulfurée, avant l'étape de démercaptisation (d'adoucissement) c), représente moins de 30%, de préférence moins de 20% et de manière plus préférée moins de 10% du soufre total présent dans la fraction hydrocarbonée traitée.

**- Étape d'adoucissement catalytique de la fraction hydrocarbonée désulfurée issue de l'étape b) (étape c)**

**[0056]** Cette étape consiste à transformer les composés soufrés de la famille des mercaptans en des composés soufrés plus lourds du type thioéther. Ces mercaptans sont essentiellement des mercaptans de recombinaison issus de la réaction de l'H<sub>2</sub>S formé à l'étape a) avec les oléfines de l'essence.

**[0057]** La réaction de transformation mise en jeu dans cette étape c) consiste à faire réagir les mercaptans sur les oléfines pour former des composés soufrés plus lourds du type thioéther. Il est à noter que cette étape est à distinguer d'une étape d'hydrodésulfuration "classique" qui a pour objectif de transformer, en présence d'hydrogène, les composés soufrés en H<sub>2</sub>S.

**[0058]** Cette étape permet également de convertir l'H<sub>2</sub>S résiduel, qui n'aurait pas été totalement éliminé lors de l'étape b), en thioéther par réaction avec les oléfines présentes dans la charge.

**[0059]** La réaction de démercaptisation (ou d'adoucissement) s'effectue sur un catalyseur comprenant au moins un sulfure d'un métal choisi parmi le groupe VIB, le groupe VIII, le cuivre et le plomb, déposé sur un support poreux apte à transformer les composés soufrés de la famille des mercaptans, par réaction avec les oléfines de l'essence en composés soufrés du type thioéther.

**[0060]** De manière très préférée, le catalyseur comprend au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), au moins un élément du groupe VIB (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. L'élément du groupe VIB est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

**[0061]** Le support du catalyseur de l'étape c) est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine pure. De manière préférée, on utilise un support présentant un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,4 et 1,4 cm<sup>3</sup>/g et préférentiellement compris entre 0,5 et 1,3 cm<sup>3</sup>/g. La surface spécifique du support est de préférence comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 350 m<sup>2</sup>/g.

**[0062]** Selon une variante préférée, le support est une alumine gamma cubique ou une alumine delta.

**[0063]** Le catalyseur mis en œuvre à l'étape c) comprend de manière préférée:

- un support constitué d'alumine gamma ou delta de surface spécifique comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 350 m<sup>2</sup>/g
- une teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIB comprise entre 1% et 30% poids par rapport au poids total du catalyseur,
- une teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIII comprise entre 1% et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur,
- un taux de sulfuration des métaux constituants ledit catalyseur au moins égal à 60%,
- un rapport molaire entre le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIB compris entre 0,6 et 3 mol/mol,

**[0064]** En particulier, il a été trouvé que les performances sont améliorées lorsque le catalyseur de l'étape c) présente les caractéristiques suivantes :

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

- un taux de sulfuration des métaux constituant ledit catalyseur au moins égal à 60%.

**[0065]** Un mode de réalisation très préféré de l'invention correspond à la mise en œuvre pour l'étape c) d'un catalyseur contenant une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 4 et 12%, une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de molybdène (sous forme MoO<sub>3</sub>) comprise entre 6% et 18%, un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 1 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué uniquement d'alumine gamma de surface spécifique comprise entre 180 m<sup>2</sup>/g et 270 m<sup>2</sup>/g et le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 80%.

**[0066]** Le catalyseur pour l'étape c) peut être préparé au moyen de toute technique connue de l'homme du métier, et notamment par imprégnation des métaux sur le support sélectionné.

**[0067]** Après introduction des métaux, et éventuellement une mise en forme du catalyseur, celui-ci subit un traitement d'activation. Ce traitement a généralement pour but de transformer les précurseurs moléculaires des éléments en phase oxyde. Il s'agit dans ce cas d'un traitement oxydant mais un simple séchage du catalyseur peut également être effectué. Dans le cas d'un traitement oxydant, également appelé calcination, celui-ci est généralement mis en œuvre sous air ou sous oxygène dilué, et la température de traitement est généralement comprise entre 200°C et 550°C, de préférence entre 300°C et 500°C.

**[0068]** Après calcination, les métaux déposés sur le support se trouvent sous forme d'oxyde. Dans le cas du nickel et du molybdène, les métaux se trouvent principalement sous forme de MoO<sub>3</sub> et de NiO. Avant mise en contact avec la charge à traiter, les catalyseurs subissent une étape de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulfuréducteur, c'est-à-dire en présence d'H<sub>2</sub>S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS<sub>2</sub> et le Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l'H<sub>2</sub>S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H<sub>2</sub>S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMDS) sont des précurseurs d'H<sub>2</sub>S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. La température est ajustée afin que l'H<sub>2</sub>S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur de démercaptisation, à une température comprise entre 200°C et 600°C et plus préférentiellement entre 300°C et 500°C.

**[0069]** L'étape c) d'adoucissement en mercaptans, consiste en la mise en contact de la l'essence désulfurée et débarrassée d'au moins une partie de l'H<sub>2</sub>S avec le catalyseur sous forme sulfure. Les réactions de démercaptisation selon l'invention se caractérisent par une réaction des mercaptans sur les oléfines via une addition directe sur la double liaison pour produire des composés du type thioéther, de formule R1-S-R2 avec R1 et R2 étant des radicaux alkyles, dont le point d'ébullition est plus élevé que celui des mercaptans de départ.

**[0070]** Cette étape d'adoucissement peut être réalisée en absence (sans apport ou addition d'hydrogène) ou en présence d'hydrogène apporté dans le réacteur. De préférence, elle est réalisée en absence d'apport d'hydrogène. Lorsque de l'hydrogène est utilisé, celui-ci est injecté avec la charge de manière à maintenir un état de surface hydrogénant du catalyseur propre aux hautes conversions en démercaptisation. Typiquement, l'étape c) fonctionne avec un rapport H<sub>2</sub>/charge compris entre 0 et 10 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge, de manière très préférée entre 0 et 5 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge, et de manière encore plus préférée entre 0 et 2 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge.

**[0071]** 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.

**[0072]** L'essence à traiter est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 30°C et 250°C, et de préférence entre 60°C et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (l/l.h). La pression est comprise entre 0,2 MPa et 5 MPa, de préférence entre 0,5 et 2 MPa et de manière encore plus préférée entre 0,6 et 1 MPa.

**[0073]** Lors de cette étape c), les mercaptans qui se combinent avec les oléfines de la charge pour former des composés thioéther, ont un nombre de carbone typiquement compris entre 5 et 12 et sont de plus généralement ramifiés. A titre d'exemple, les mercaptans pouvant être contenus dans la charge de l'étape c) sont le 2-méthylhexan-2-thiol, le 4-méthylheptan-4-thiol, le 2-éthyl-hexan-3-thiol ou le 2,2,4-triméthylpentan-4-thiol.

**[0074]** A l'issue de l'étape c) la fraction hydrocarbonée traitée dans les conditions énoncées ci-dessus présente donc une teneur en mercaptans réduite (ces derniers ont été convertis en composés thioéther). Généralement, l'essence produite à l'issue de l'étape c) contient moins de 20 ppm poids de mercaptans, et de préférence moins de 10 ppm poids, et de manière encore plus préférée moins de 5 ppm poids. Lors de cette étape c), qui ne nécessite pas d'apporter de l'hydrogène, les oléfines ne sont pas ou très peu hydrogénées, ce qui permet de maintenir un bon indice d'octane de l'effluent en sortie de l'étape c). Le taux d'hydrogénation des oléfines est en règle générale inférieur à 2%.

**- Étape de fractionnement de l'essence adoucie issue de l'étape c) (étape d) optionnelle)**

**[0075]** A l'issue de l'étape c) l'essence traitée dans les conditions énoncées ci-dessus présente donc une teneur réduite en mercaptans. En effet ces derniers ont été convertis en composés du type thioéther dont le point moléculaire est supérieur aux mercaptans de départ.

**[0076]** Conformément à l'invention et de manière optionnelle, on procède à une étape de fractionnement (étape d) de l'essence adoucie en mercaptans en au moins une coupe légère et une coupe lourde d'hydrocarbures. Cette étape de fractionnement est conduite dans des conditions telles que les composés soufrés du type thioéther formés à l'étape c) et éventuellement les mercaptans résiduels les plus lourds et les plus réfractaires qui n'ont pas réagi lors de l'étape c) se concentrent dans la coupe lourde d'hydrocarbures. De préférence, l'étape de fractionnement est menée de manière à ce que la coupe légère d'hydrocarbures à faible teneur en soufre, en particulier en mercaptans et en composés sulfure, présente une température d'ébullition finale comprise entre 130 et 160°C. Il est bien entendu possible pour l'homme du métier choisir le point de coupe (i.e. la température d'ébullition finale de la coupe légère d'hydrocarbures) en fonction de la teneur en soufre visée dans ladite coupe légère d'hydrocarbures. Typiquement la coupe essence légère présente une teneur en mercaptans inférieure à 10 ppm poids, de préférence inférieure à 5 ppm poids et de manière plus préférée inférieure à 1 ppm poids et une teneur en soufre total inférieure à 50 ppm poids, de préférence inférieure à 20 ppm poids et de manière plus préférée inférieure à 10 ppm poids. La coupe légère d'hydrocarbures à basse teneur en soufre et en mercaptans est avantageusement envoyée au pool essence de la raffinerie. Quant à la coupe lourde d'hydrocarbures qui concentre les composés soufrés du type thioéthers et les mercaptans réfractaires à la réaction d'addition avec les oléfines, elle est avantageusement traitée dans une unité d'hydrodésulfuration qui applique des conditions d'hydrotraitement plus sévères (plus haute température, quantité d'hydrogène mise en jeu plus élevée) ou est alternativement envoyée au pool gazole de la raffinerie.

**[0077]** Il est à noter que l'étape d'adoucisement en mercaptans (étape c) et le fractionnement (étape d) peuvent être conduites de manière simultanée au moyen d'une colonne catalytique équipée d'un lit catalytique contenant le catalyseur d'adoucisement. De préférence, la colonne de distillation catalytique comporte deux lits de catalyseur d'adoucisement et la charge est envoyée dans la colonne entre les deux lits de catalyseur.

**Schémas pouvant être mis en œuvre dans le cadre de l'invention.**

**[0078]** Différents schémas peuvent être mis en œuvre afin de produire, à moindre coût, une essence désulfurée et à teneur réduite en mercaptans. Le choix du schéma optimal dépend en fait des caractéristiques des essences à traiter et à produire ainsi que des contraintes propres à chaque raffinerie.

**[0079]** Les schémas décrits ci-dessous sont donnés à titre d'illustration de manière non limitative.

**[0080]** Selon une première variante, l'étape c) d'adoucisement catalytique peut être mise en œuvre directement en série avec l'étape b) de séparation. En particulier, dans le cas où l'étape b) de séparation est réalisée à une température compatible avec la température d'opération de l'étape c) d'adoucisement catalytique, l'effluent issu de l'étape b) est directement envoyé dans l'étape c). Il peut également être envisagé d'ajuster la température entre les étapes b) et c) au moyen de dispositifs d'échange thermique.

**[0081]** Selon une deuxième variante, avant l'étape c) d'adoucisement catalytique, on procède à un mélange de l'essence issue de l'étape b) avec une coupe GPL (gaz de pétrole liquéfié) ou une autre coupe essence contenant du soufre telle que par exemple, les essences de distillation du pétrole brut, les essences issues de tout procédé de craquage telles que les essences issues de pyrolyse, de procédés de cokéfaction ou d'hydrocraqueur, ou une essence issue d'une unité d'oligomérisation et ensuite on traite le mélange à l'étape c). Il est également possible de traiter dans l'étape c) d'adoucisement l'essence issue de l'étape b) en mélange avec une coupe d'hydrocarbures oléfiniques en C4 pour favoriser la réaction catalytique d'addition des mercaptans (de recombinaison) avec des oléfines.

**[0082]** Selon une troisième variante, on procède à une étape de distillation de l'essence à traiter afin de séparer deux coupes (ou fractions), à savoir une coupe légère et une coupe lourde et on traite la coupe lourde selon le procédé de l'invention. Ainsi selon une première forme de réalisation, on traite la coupe lourde par hydrodésulfuration (étape a), puis on sépare l'H<sub>2</sub>S formé présent dans la coupe lourde hydrodésulfurée (étape b), on mélange ensuite la coupe légère (issue de la distillation) avec la coupe lourde issue de l'étape b) et enfin on traite le mélange à l'étape c). Alternativement, selon un second mode de réalisation de la troisième variante, on procède à un mélange de la coupe légère avec la coupe lourde hydrodésulfurée issue de l'étape a), on traite à l'étape b) et c) le mélange ainsi obtenu. Cette troisième variante présente l'avantage de ne pas hydrotraiter la coupe légère qui est riche en oléfines et généralement pauvre en soufre, ce qui permet de limiter la perte d'octane par hydrogénation des oléfines. De manière préférée, dans cette troisième variante, la charge traitée dans l'étape c) est constituée de l'intégralité de la coupe lourde désulfurée et d'une partie comprise entre 0 et 50% volume de la coupe légère. Dans le cadre de cette troisième variante, la coupe légère a une gamme de température d'ébullition inférieure à 100°C et la coupe lourde une gamme de température supérieure à 65 °C.

**[0083]** Selon une quatrième variante, on effectue une distillation de l'essence en deux coupes : une première coupe légère et une première coupe lourde d'hydrocarbures. La première coupe légère a une température d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale de l'essence à traiter et une température d'ébullition finale située entre 140 °C et 160°C. La première coupe légère d'hydrocarbures est ensuite traitée par hydrodésulfuration (étape a), puis on sépare l'H<sub>2</sub>S formé de l'effluent hydrodésulfuré (étape b), on adoucie en mercaptans l'effluent hydrodésulfuré (étape c) et on fractionne l'effluent adouci en mercaptans (étape d) de manière à produire une seconde coupe essence légère (dont la température d'ébullition est comprise entre la température d'ébullition initiale de l'essence à traiter et une température d'ébullition finale inférieure ou égale à 140°C) à basse teneur en mercaptans et thioéthers et une seconde coupe lourde d'hydrocarbures contenant les thioéthers et les mercaptans non convertis. Optionnellement, les première et seconde coupes lourdes d'hydrocarbures peuvent être mélangées et traitées par hydrodésulfuration dans une unité dédiée.

**[0084]** Selon une cinquième variante, on effectue une distillation de l'essence en trois coupes légère, intermédiaire et lourde d'hydrocarbures à l'aide d'une ou plusieurs colonnes à distiller. La coupe légère d'hydrocarbures a de préférence une température d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale de l'essence à traiter et une température d'ébullition finale située entre 50 °C et 90 °C. Une telle coupe légère d'hydrocarbures contient généralement peu de soufre et donc peut être directement valorisée au pool essence de la raffinerie. La coupe intermédiaire d'hydrocarbures qui a une gamme de températures d'ébullition généralement comprise entre 50 °C et 140 °C ou 160°C est traitée par hydrodésulfuration (étape a), puis on sépare l'H<sub>2</sub>S formé de l'effluent hydrodésulfuré (étape b), on adoucie en mercaptans l'effluent hydrodésulfuré (étape c) et on fractionne l'effluent adouci en mercaptans et thioéthers (étape d) de manière à produire une seconde coupe essence intermédiaire basse teneur en mercaptans et thioéthers et une seconde coupe lourde d'hydrocarbures contenant les thioéthers et les mercaptans non convertis. Optionnellement, les première et seconde coupes lourdes d'hydrocarbures peuvent être mélangées et traitées par hydrodésulfuration dans une unité dédiée.

**[0085]** Selon une sixième variante, l'essence à traiter est soumise d'abord à une étape préalable consistant en une hydrogénation sélective des dioléfinés présentes dans la charge, comme décrite dans la demande de brevet EP 1077247. L'essence hydrogénée sélectivement est ensuite distillée en au moins deux coupes ou en trois coupes d'hydrocarbures, une coupe légère, une coupe intermédiaire et une coupe lourde. Dans le cas du fractionnement en deux coupes d'hydrocarbures, les étapes décrites plus haut dans le cas des troisième et quatrième variantes sont applicables. Dans le cas du fractionnement en trois coupes d'hydrocarbures, la coupe intermédiaire est traitée séparément dans une étape d'hydrodésulfuration (étape a), puis une étape de séparation de l'H<sub>2</sub>S (étape b) et puis dans une étape d'adoucissement (étape c). Eventuellement l'effluent issu de l'étape c) est soumis à une étape de fractionnement d) de manière à produire une seconde coupe essence intermédiaire basse teneur en mercaptans et thioéthers et une seconde coupe lourde d'hydrocarbures contenant les thioéthers et les mercaptans non convertis. Optionnellement, la seconde coupe lourde d'hydrocarbures est mélangée à la coupe lourde issue de la distillation en amont de l'étape d'hydrodésulfuration et le mélange est traité par hydrodésulfuration dans une unité dédiée.

**[0086]** Il est à noter qu'il est envisageable de réaliser les étapes d'hydrogénation des dioléfinés et de fractionnement en deux ou trois coupes simultanément au moyen d'une colonne de distillation catalytique qui inclut une colonne de distillation équipée d'un lit catalytique.

**[0087]** Dans une septième variante, l'étape a) est effectuée dans une colonne de distillation catalytique incorporant un lit de catalyseur d'hydrodésulfuration permettant simultanément de désulfurer l'essence et de la séparer en deux coupes légère et lourde d'hydrocarbures. Les coupes produites sont ensuite envoyées dans les étapes b) et c) séparément ou en mélange. De façon alternative, seule la coupe essence légère issue de la colonne de distillation catalytique d'hydrodésulfuration est traitée dans les étapes b) puis c). Dans ce cas, l'effluent de l'étape c) peut être fractionné en deux coupes d'hydrocarbures conformément à l'étape d) décrite plus-haut. Dans ce cas également, la coupe lourde issue de la colonne de distillation catalytique d'hydrodésulfuration peut être traitée dans une seconde unité d'hydrodésulfuration, seule ou en mélange avec la coupe lourde issue de l'étape d) de fractionnement de la coupe essence légère issue de la colonne de distillation catalytique d'hydrodésulfuration.

**[0088]** Dans les cas où l'étape c) est réalisée sur la coupe légère, afin d'améliorer le taux de conversion des mercaptans (de recombinaison) en thioéther lors de l'étape c), un mélange d'une coupe oléfinique en C4 est avantageusement réalisé en amont de l'étape c) avec l'essence légère de manière à ce que l'étape c) soit avantageusement réalisée sur un mélange contenant la coupe légère d'hydrocarbures et une coupe oléfinique en C4 et non la coupe légère seule. A l'issue de l'étape c), l'effluent adouci en mercaptans est envoyé dans une colonne de séparation qui sépare une coupe oléfinique C4 et une coupe légère adoucie en mercaptans. La coupe oléfinique C4 soutirée de la colonne de séparation est avantageusement recyclée dans le réacteur de l'étape c).

**[0089]** Dans les cas où l'étape c) est réalisée sur une coupe intermédiaire ou lourde, afin d'améliorer le taux de conversion des mercaptans (de recombinaison) en thioéther lors de l'étape c), tout ou partie de l'essence légère est avantageusement ajoutée à la coupe intermédiaire ou lourde en amont de l'étape c) de manière à ce que l'étape c) soit avantageusement réalisée sur un mélange contenant des oléfinés apportées par la coupe légère d'hydrocarbures.

**[0090]** Parmi l'ensemble des variantes possibles, les deux variantes suivantes sont celles qui sont préférées :

## EP 2 816 094 B1

1 - L'essence est distillée en deux coupes (ou fractions), une coupe (ou fraction) légère et une coupe (ou fraction) lourde et seule la coupe lourde est traitée dans l'étape a) d'hydrodésulfuration et dans l'étape b) de séparation de l'H<sub>2</sub>S où l'essence désulfurée est stabilisée. La fraction lourde stabilisée est ensuite traitée, après un ajustement éventuel de la température entre les étapes b) et c) au moyen de dispositifs d'échange thermique, dans l'étape c) d'adoucissement en absence d'hydrogène. L'avantage de cette mise en œuvre particulière est de limiter au maximum l'investissement nécessaire tout en produisant une essence adoucie en mercaptans qui ne nécessite pas de traitement ultérieur avant son envoi au pool essence.

2 - L'essence est distillée en deux coupes (ou fractions), une coupe (ou fraction) légère et une coupe (ou fraction) lourde et seule la fraction lourde est traitée dans l'étape a) d'hydrodésulfuration et dans l'étape b) de séparation de l'H<sub>2</sub>S où l'essence désulfurée est stabilisée ou uniquement débarrassée de l'H<sub>2</sub>S par stripage. La charge traitée dans l'étape c), avec ou sans apport d'hydrogène, comprend l'intégralité de la fraction lourde désulfurée et d'une partie comprise entre 10 et 50% volume de la coupe légère. L'effluent issu de l'étape c) est ensuite stabilisé dans une étape similaire à l'étape b). L'avantage de cette mise en œuvre particulière est de maximiser la conversion des mercaptans lors de l'étape c) grâce à l'emploi de la coupe légère riche en oléfines afin de favoriser la réaction de conversion des mercaptans en thioéthers.

**[0091]** D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont apparaître maintenant à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence aux figures annexées :

La figure 1 est un schéma du procédé selon l'invention et selon un premier mode de réalisation;

La figure 2 est un schéma du procédé selon un second mode de réalisation;

La figure 3 représente un schéma du procédé alternatif selon un troisième mode de réalisation;

La figure 4 représente un quatrième mode de réalisation du procédé selon l'invention.

**[0092]** Sur les figures, les éléments semblables sont généralement désignés par des signes de référence identiques.

**[0093]** En référence à la figure 1 et selon un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, on envoie par la ligne 1 l'essence à traiter et de l'hydrogène par la ligne 3 dans une unité d'hydrodésulfuration 2. L'essence traitée est généralement une essence de craquage, de préférence une essence de craquage catalytique. L'essence se caractérise par une température d'ébullition s'étendant typiquement entre 30°C et 220°C. L'unité d'hydrodésulfuration 2 est par exemple un réacteur contenant un catalyseur d'hydrodésulfuration (HDS) en lit fixe ou en lit fluidisé, de préférence on utilise un réacteur en lit fixe. Le réacteur est opéré dans des conditions opératoires et en présence d'un catalyseur d'HDS, comme décrit plus haut pour décomposer les composés soufrés et former du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S). Ainsi on soutire dudit réacteur d'hydrodésulfuration 2 par la ligne 4 un effluent (essence) contenant de l'H<sub>2</sub>S. L'effluent subit ensuite une étape d'élimination de l'H<sub>2</sub>S (étape b) qui consiste, dans le mode de réalisation de la figure 1, à traiter l'effluent dans une colonne de stabilisation 5 afin de séparer en tête de la colonne via la ligne 6 un flux contenant des hydrocarbures en C<sub>4</sub>, la majorité de l'H<sub>2</sub>S et de l'hydrogène non réagi et en fond de la colonne une essence dite stabilisée.

**[0094]** L'essence stabilisée est envoyée par la ligne 7 dans un réacteur 8 d'adoucissement (étape c) afin de réduire la teneur en mercaptans de l'essence stabilisée. Les mercaptans contenus dans cette essence stabilisée sont majoritairement des mercaptans de recombinaison issus de la réaction de l'H<sub>2</sub>S sur les oléfines. Comme précisé ci-avant, le réacteur d'adoucissement met en œuvre un catalyseur permettant de réaliser la réaction d'addition des mercaptans sur les oléfines via une addition directe sur la double liaison pour produire des composés du type thioéther, de formule R1-S-R2 avec R1 et R2 étant des radicaux alkyles, de poids moléculaire est plus élevé que celui du mercaptan de départ. La réaction catalytique de conversion des mercaptans peut être éventuellement menée en présence d'hydrogène apporté par la ligne 9.

**[0095]** Comme indiqué sur la figure 1, l'essence stabilisée et adoucie en mercaptans soutirée par la ligne 10 du réacteur 8 est avantageusement envoyée dans une colonne de séparation 11 qui est conçue et opérée pour séparer en tête (via la ligne 12) une essence légère stabilisée dont la gamme de températures d'ébullition est de préférence comprise entre 30°C et 160 °C ou entre 30 °C et 140°C et qui présente des teneurs en mercaptans et en soufre total respectivement inférieures à 10 ppm poids et 50 ppm poids. En fond de la colonne de séparation 11, on récupère par la ligne 13 une essence lourde qui contient les composés du type thioéther formés dans le réacteur d'adoucissement 8. L'essence légère est envoyée au pool essence tandis que l'essence lourde est soit hydrodésulfurée dans une unité d'hydrotraitement dédiée, soit envoyée au pool diesel ou distillat de la raffinerie.

**[0096]** La figure 2 représente un second mode de réalisation basé sur celui de la figure 1 et qui se différencie par le fait que l'essence stabilisée est traitée dans le réacteur d'adoucissement en mercaptans 8 en présence d'une coupe d'hydrocarbures oléfiniques, de préférence une coupe oléfinique en C<sub>4</sub>, apportée par la ligne 14. La finalité de l'ajout de cette coupe oléfinique est de favoriser la réaction d'addition des mercaptans sur des oléfines en apportant des oléfines réactives dans le milieu réactionnel. Comme indiqué dans la figure 2, l'effluent issu du réacteur d'adoucissement est envoyé dans une colonne de séparation 15 afin de récupérer la fraction de la coupe oléfinique qui n'a pas réagi dans

le réacteur d'adoucissement 8. Si la coupe oléfinique est une coupe C4, la colonne de séparation 15 mise en œuvre est équivalente à un débutaniseur qui sépare en tête de la colonne 15 une coupe C4 qui est recyclée dans le réacteur d'adoucissement 8 via la ligne 16. La coupe de fond 17 récupérée de la colonne 15 est fractionnée dans la colonne 11 comme décrit dans le cadre de la figure 1 afin de fournir une coupe essence légère basse teneur en soufre et en mercaptans par la ligne 12 et une coupe essence lourde contenant les composés thioéthers formés dans le réacteur d'adoucissement 8.

**[0097]** La figure 3 illustre un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention. La charge d'essence à traiter qui comprend typiquement des hydrocarbures bouillant entre 30°C et 220°C est d'abord envoyée dans une colonne de distillation 20 configurée pour fractionner la charge essence en trois coupes. Une coupe de tête comprenant les composés plus légers que le butane et y compris celui-ci est soutirée par la ligne 21. Une coupe intermédiaire comprenant les hydrocarbures ayant 6 à 7 ou 6 à 8 atomes de carbone est récupérée par ligne 22. Enfin une coupe de fond constituée d'hydrocarbures ayant un nombre d'atome de carbone supérieur à 7 ou 8 atomes de carbone est soutirée par la ligne 23.

**[0098]** On note également que la charge essence avant d'être fractionnée est avantageusement prétraitée dans un réacteur d'hydrogénation sélective 19 des dioléfines en oléfines. Cette réaction catalytique est de préférence opérée dans les conditions et en présence d'un catalyseur comme décrite dans les documents EP 1445299 ou EP 1800750.

**[0099]** En référence à la figure 3, la coupe de fond est traitée dans un réacteur d'hydrodésulfuration 24 en présence d'hydrogène (apporté par la ligne 25) et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration tel que décrit plus haut. L'effluent désulfuré est soutiré du réacteur 24 par la ligne 26 et envoyé dans une unité de séparation 27 de l'H<sub>2</sub>S, comme par exemple une colonne de stripage, d'où l'on sépare par la ligne 28 une fraction gazeuse contenant essentiellement de l'H<sub>2</sub>S et de l'hydrogène et une coupe de fond à basse teneur en soufre par la ligne 29.

**[0100]** Comme indiqué dans la figure 3, la coupe essence intermédiaire est traitée par le procédé selon l'invention. Ainsi la coupe essence intermédiaire est envoyée par la ligne 22 dans un réacteur d'hydrodésulfuration 2 pour y être désulfurée en présence d'hydrogène apporté par la ligne 3. L'effluent issu du réacteur 2 est débarrassé de l'H<sub>2</sub>S formé lors de l'étape d'HDS dans une unité de séparation 5. L'essence intermédiaire appauvrie en H<sub>2</sub>S est envoyée par la ligne 7 avec éventuellement de l'hydrogène amené par la ligne 9 dans un réacteur d'adoucissement en mercaptans 8. Afin d'améliorer la conversion des mercaptans en composés thioéthers par addition sur des oléfines, il est possible d'apporter dans le réacteur d'adoucissement 8, via la ligne 34, des composés oléfiniques légers contenus dans la coupe de tête 21. La coupe essence intermédiaire adoucie en mercaptans est envoyée par la ligne 10 dans une colonne de fractionnement 11 opérée pour séparer une coupe essence intermédiaire à basse teneur en mercaptans et en soufre et une coupe de fond intermédiaire dans laquelle sont concentrés les composés thioéthers produits lors de l'étape d'adoucissement. La coupe essence intermédiaire à basse teneur en mercaptans et en soufre est évacuée par la ligne 12 vers le pool essence de la raffinerie tandis que la coupe de fond intermédiaire évacuée par la ligne 13 est soit désulfurée dans une unité d'hydrotraitement (par exemple une unité d'hydrodésulfuration de gazole), soit directement envoyé au pool gazole de la raffinerie. Comme également représenté sur la figure 3, il est possible de stabiliser l'effluent d'hydrocarbures issu du réacteur d'adoucissement 8 en le traitant dans une colonne de stabilisation (ou débutaniseur) 31 d'où l'on sépare en tête une fraction d'hydrocarbures légers ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 4 et en fond une coupe essence intermédiaire stabilisée et adoucie en mercaptans, laquelle est envoyée par la ligne 33 dans la colonne de fractionnement 11. Avantagusement, la coupe intermédiaire de fond 13 peut être désulfurée dans le réacteur d'hydrodésulfuration 24 en mélange avec la coupe de fond 23 issue de la première étape de fractionnement effectuée dans la colonne 20.

**[0101]** La figure 4 divulgue un quatrième mode de réalisation du procédé selon l'invention mettant en œuvre des colonnes de distillation catalytiques.

**[0102]** La charge essence, par exemple une coupe d'hydrocarbures bouillant entre 30 °C et 220°C ou entre 30°C et 160°C, voire entre 30°C et 140°C, est envoyée par la ligne 1 dans une première colonne de distillation catalytique 40 comportant une section réactionnelle 41 contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfines. L'hydrogène nécessaire pour la conduite de la réaction d'hydrogénation est apporté via la ligne 2. La mise en œuvre de la colonne catalytique 40 permet de réaliser non seulement la réaction catalytique d'hydrogénation sélective mais également le fractionnement en une coupe d'hydrocarbures légers en tête de colonne et une coupe d'hydrocarbures lourds en fond de la colonne 40. Ainsi la coupe d'hydrocarbures légers en mélange avec l'hydrogène non réagi est soutirée par la ligne 42 et la coupe d'hydrocarbures lourds est soutirée par la ligne 43. La coupe légère est par exemple une coupe C4 et la coupe d'hydrocarbures lourds est une coupe bouillant dans la gamme (C5 - 220°C) ou (C5 - 160 °C) ou (C5 - 140 °C).

**[0103]** La coupe d'hydrocarbures lourds est traitée ensuite selon le procédé de l'invention qui consiste en une étape d'hydrodésulfuration conduite, dans ce mode de réalisation, dans une colonne de distillation catalytique 45 comportant deux lits de catalyseurs d'hydrodésulfuration 46. De préférence la coupe d'hydrocarbures lourds est injectée avec de l'hydrogène (via la ligne 44) entre les deux lits de catalyseurs d'hydrodésulfuration 46. La colonne de distillation catalytique 45 permet en outre de fractionner la coupe d'hydrocarbures lourds en une coupe de tête intermédiaire bouillant dans la gamme (C5 - 140°C) ou (C5 - 160°C) et une coupe de fond dont la température d'ébullition est supérieure à 140°C ou 160°C respectivement. Conformément à l'invention, afin de réduire la teneur en mercaptans de la coupe intermédiaire,

cette dernière est évacuée par la ligne 47 et soumise à une étape d'élimination d'H<sub>2</sub>S au moyen de la colonne de stabilisation 5 afin de séparer en tête de colonne via la ligne 6 un flux contenant la majorité de l'H<sub>2</sub>S et en fond de colonne via la ligne 7 la coupe intermédiaire stabilisée. Cette dernière est traitée dans un réacteur d'adoucissement 8. La coupe intermédiaire adoucie en mercaptans issue du réacteur 8 est ensuite via la ligne 10 fractionnée dans la colonne 11 de manière à récupérer en tête (via la ligne 12) une essence basse teneur en soufre, en mercaptans et en thioéthers bouillant dans la gamme (C5 - 140°C) ou (C5 - 160°C). La coupe de fond qui contient les sulfures comprenant généralement au moins 10 atomes de carbone et plus, produits de la réaction d'addition des mercaptans sur les oléfines, est soutirée par la ligne 13 du fond de la colonne 11. De manière optionnelle et indiquée dans la figure 4, on traite dans le réacteur d'adoucissement 8 la coupe intermédiaire en mélange avec la coupe d'hydrocarbures légers, via la ligne 49, provenant de la tête de la colonne de distillation catalytique 40.

**[0104]** Comme indiqué dans la figure 4, la coupe intermédiaire adoucie en mercaptans issue du réacteur 8 peut éventuellement subir une étape de stabilisation réalisée dans une colonne de stabilisation 31 d'où l'on extrait une coupe C4 et une coupe intermédiaire stabilisée adoucie en mercaptans, respectivement en tête et en fond de ladite colonne 31. La coupe intermédiaire stabilisée adoucie en mercaptans est envoyée ensuite par ligne 33 dans la colonne de fractionnement 11.

**[0105]** Il est à noter que l'étape d'adoucissement en mercaptans et le fractionnement peuvent être conduits de manière simultanée au moyen d'une colonne catalytique équipée d'un lit catalytique contenant le catalyseur d'adoucissement.

### Exemple 1 (comparatif)

**[0106]** Un catalyseur A d'hydrodésulfuration est obtenu par imprégnation « sans excès de solution » d'une alumine de transition se présentant sous forme de billes de surface spécifique de 130 m<sup>2</sup>/g et de volume poreux 0,9 ml/g, avec une solution aqueuse contenant du molybdène et du cobalt sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt respectivement. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500 °C. La teneur en cobalt et en molybdène de cet échantillon est de 3% poids de CoO et 10% poids de MoO<sub>3</sub>.

**[0107]** 50 ml du catalyseur A sont placés dans un réacteur d'hydrodésulfuration tubulaire à lit fixe. Le catalyseur est tout d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% poids de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

**[0108]** La charge traitée C1 est une essence de craquage catalytique dont le point initial d'ébullition est de 55°C, le point final est de 242°C, dont le MON est de 79,8 et le RON est de 89,5. Sa teneur en soufre est de 359 ppm poids.

**[0109]** Cette charge est traitée sur le catalyseur A, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H<sub>2</sub>/HC) de 360 l/l et une vitesse spatiale (VVH) de 4 h<sup>-1</sup>. Après traitement, le mélange d'essence et d'hydrogène est refroidi, l'hydrogène riche en H<sub>2</sub>S est séparé de l'essence liquide, et l'essence est soumise à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d'H<sub>2</sub>S dissous dans l'essence.

**[0110]** Le tableau 1 montre l'influence de la température sur les taux de désulfuration, et sur l'indice d'octane par le catalyseur A à une température d'hydrodésulfuration de 240 °C (A1) ou 270 °C (A2).

Tableau 1

Essence hydrodésulfurée	A1	A2
Température de l'HDS (°C)	240	270
H <sub>2</sub> S, ppm poids	0.5	0.5
Mercaptans, ppm poids (en tant que S)	24	11
Soufre total, ppm poids	86	19
Oléfines total, % poids	24.6	20.4
Taux de désulfuration, %	76.2	94.6
Delta MON	1.1	2.3
Delta RON	1.5	3.9

**[0111]** L'hydrodésulfuration de la charge C1 avec le catalyseur A permet de diminuer la teneur en soufre total mais aussi la teneur en mercaptans. Il est à noter qu'il est nécessaire de traiter la charge à une température d'au moins 270°C pour atteindre environ 11 ppm poids de mercaptans. Cette augmentation de la température de la réaction d'hydrodésulfuration a pour effet de favoriser également la réaction d'hydrogénation des oléfines qui se traduit par une baisse de

la teneur en oléfines totale dans l'essence hydrodésulfurée.

### Exemple 2 (selon l'invention)

5 **[0112]** Un catalyseur B, est obtenu par imprégnation d'un aluminat de nickel de surface spécifique de 135 m<sup>2</sup>/g et de volume poreux 0,45 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du nickel. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500 °C. La teneur en nickel et en molybdène de cet échantillon est de 7,9% poids de NiO et 13% poids de MoO<sub>3</sub>.

10 **[0113]** L'essence A1 telle que obtenue et décrite dans l'exemple 1 est traitée en absence d'hydrogène sur le catalyseur B de démercaptisation, à une pression de 1 MPa, une VVH de 3 h<sup>-1</sup> et une température de 100°C. Après traitement, l'essence B1 obtenue est refroidie.

**[0114]** Le tableau 2 présente les principales caractéristiques de l'essence B1 obtenue.

Tableau 2

Références de l'essence traitée	B1
H <sub>2</sub> S, ppm poids	0
Mercaptans, ppm poids (en tant que S)	8
Soufre total, ppm poids	86
Oléfines total, % poids	24.6
Taux de démercaptisation, %	67
Taux d'hydrogénation des oléfines, %	0

20 **[0115]** La mise en œuvre de l'étape de démercaptisation (étape c) permet ainsi de convertir les mercaptans de l'essence A1 sans hydrogène et sans hydrogéner les oléfines.

### Exemple 3 (selon l'invention)

30 **[0116]** Un catalyseur D, est obtenu par imprégnation d'une alumine de surface spécifique de 239 m<sup>2</sup>/g et de volume poreux 0,6 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du nickel. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500 °C. La teneur en nickel et en molybdène de cet échantillon est de 9,5% poids de NiO et 13% poids de MoO<sub>3</sub>.

35 **[0117]** L'essence A1 telle que obtenue et décrite dans l'exemple 1 est mélangée avec une charge C2 pour obtenir une charge C3. La charge C2 est une essence craquée légère ayant subi une hydrogénation sélective des dioléfines, dont le point initial d'ébullition est de 22°C et le point final est de 71 °C, dont le MON est de 82,5 et le RON est de 96,9. Sa teneur en soufre est de 20 ppm poids, sa teneur en mercaptans inférieure à 3 ppm poids et sa teneur en oléfines à 56,7 % poids.

40 **[0118]** La charge C3 est obtenue par mélange de 80% poids d'essence A1 avec 20% poids de charge C2. Le mélange obtenu est une essence dont le point initial d'ébullition est de 22°C et le point final de 242°C. Sa teneur en soufre est de 73 ppm, sa teneur en mercaptans est de 19 ppm poids et sa teneur en oléfines est de 31% poids.

45 **[0119]** La charge C3 est traitée en présence d'hydrogène sur le catalyseur D de démercaptisation, sous une pression de 1 MPa, une VVH de 3 h<sup>-1</sup>, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H<sub>2</sub>/HC) de 2 l/l et une température de 100°C. Après traitement, le mélange d'essence est refroidi de manière à récupérer une phase gazeuse riche en hydrogène et H<sub>2</sub>S et une fraction d'essence liquide. La fraction liquide est soumise à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces éventuelles d'H<sub>2</sub>S dissous dans l'essence.

**[0120]** Le tableau 3 présente les principales caractéristiques de l'essence D1 obtenue après stripage.

Références de l'essence hydrodésulfurée	D1
Température, °C	100
Mercaptans, ppm poids	4
Soufre total, ppm poids	73
Oléfines total, % poids	31

## EP 2 816 094 B1

(suite)

Références de l'essence hydrodésulfurée	D1
Taux de démercaptisation, %	79
Taux d'hydrogénation des oléfines, %	0

**[0121]** Le procédé permet de réduire la teneur en mercaptans de l'essence A1 en les convertissant sélectivement en thioéthers, sans hydrogénation des oléfines et donc sans perte d'octane.

### Revendications

1. Procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés et des oléfines, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes:

a) on met en contact dans au moins un réacteur, l'essence, de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrodésulfuration à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 0,5 et 5 MPa, avec une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, de manière à convertir au moins une partie des composés soufrés en H<sub>2</sub>S;

b) on effectue une étape de séparation de l'H<sub>2</sub>S formé et présent dans l'effluent issu de l'étape a).

c) on met en contact, dans un réacteur, tout ou partie de l'effluent appauvri en H<sub>2</sub>S issu de l'étape b), avec un catalyseur contenant au moins un sulfure d'au moins un métal de transition choisi parmi un métal du groupe VIb, un métal du groupe VIII et le cuivre, seul ou en mélange ou de plomb déposé sur un support poreux apte à transformer les composés soufrés de la famille des mercaptans, par réaction avec les oléfines de l'essence en composés soufrés du type thioéther, l'étape c) étant réalisée une température comprise entre 30°C et 250°C, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5h<sup>-1</sup> et 10h<sup>-1</sup>, une pression comprise entre 0,2 et 5 MPa et un rapport H<sub>2</sub>/charge compris entre 0 et 10Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge, de manière à produire une essence issue de l'étape c) ayant une teneur en mercaptans réduite par rapport à celle de l'effluent issu de l'étape b).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur de l'étape c) comprend:

- un support constitué d'alumine gamma ou delta de surface spécifique comprise entre 70 m<sup>2</sup>/g et 350 m<sup>2</sup>/g;
- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIb comprise entre 1% et 30% poids par rapport au poids total du catalyseur;
- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIII comprise entre 1% et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur;
- un taux de sulfuration des métaux constituant ledit catalyseur au moins égal à 60%;
- un rapport molaire entre le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIb compris entre 0,6 et 3 mol/mol.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le métal du groupe VIII est le nickel et le métal du groupe VIb est le molybdène.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur de l'étape c) comprend:

- un support constitué uniquement d'alumine gamma de surface spécifique comprise entre 180 m<sup>2</sup>/g et 270 m<sup>2</sup>/g;
- une teneur en poids d'oxyde de nickel comprise entre 4 et 12% par rapport au poids total de catalyseur;
- une teneur en poids d'oxyde de molybdène comprise entre 6% et 18% par rapport au poids total de catalyseur;
- un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 1 et 2,5; et
- un taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur supérieur à 80%.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'effluent issu de l'étape b) est mélangé avec une coupe GPL ou une coupe essence issue d'une distillation du pétrole brut, d'une unité de pyrolyse, d'une unité de cokéfaction, d'une unité d'hydrocraquage ou d'une unité d'oligomérisation et le mélange est traité à l'étape c).

## EP 2 816 094 B1

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel avant l'étape a) on effectue une étape de distillation de l'essence de manière à fractionner ladite essence en au moins deux coupes essence légère et lourde et on traite la coupe essence lourde dans les étapes a), b) et c).
- 5 7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel l'effluent issu de l'étape b) est mélangé avec la coupe essence légère de sorte à produire un mélange et ledit mélange est traité à l'étape c).
8. Procédé selon l'une des revendications 5, dans lequel avant l'étape a) on effectue une étape de distillation de l'essence de manière à fractionner ladite essence en au moins deux coupes essence légère et lourde, on traite la coupe essence lourde dans l'étape a), on mélange la coupe essence légère avec l'effluent issu de l'étape a) de sorte à produire un mélange et ledit mélange est traité dans les étapes b) et c).
- 10 9. Procédé selon les revendications 7 ou 8, dans lequel le mélange contient jusqu'à 50% volume de la coupe essence légère.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel avant l'étape a) on effectue une étape de distillation de l'essence de manière à fractionner ladite essence en au moins trois coupes essence légère, intermédiaire et lourde respectivement, on traite séparément chacune des coupes intermédiaire et lourde dans des étapes a) et b) et dans lequel on traite en mélange ou séparément les effluents issus des étapes b) dans l'étape c).
- 20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel avant l'étape a) et éventuellement avant l'étape de distillation on met en contact l'essence avec de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrogénation sélective pour hydrogéner sélectivement les dioléfines contenues dans ladite l'essence en oléfines.
- 25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape a) contient au moins un métal du groupe VIb et/ou au moins un métal du groupe VIII sur un support ayant une surface spécifique inférieure à 250 m<sup>2</sup>/g, dans lequel la teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est comprise entre 0,5 et 15% poids et la teneur en métal du groupe VIb, exprimée en oxyde, est comprise entre 1,5 et 60% poids par rapport au poids de catalyseur.
- 30 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend du cobalt et du molybdène et la densité de molybdène, exprimée comme étant le rapport entre ladite teneur en poids de MoO<sub>3</sub> et la surface spécifique du catalyseur, est supérieure à 7.10<sup>-4</sup> et de préférence supérieure à 12.10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>.
- 35 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) est réalisée en absence d'apport d'hydrogène.
- 40 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape a) est réalisée dans une colonne catalytique qui sépare l'essence au moins deux coupes essences légère et lourde et on traite la coupe légère à l'étape b) et c).

### Patentansprüche

- 45 1. Verfahren zur Behandlung eines Benzins, das Schwefelverbindungen und Olefine umfasst, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte umfasst:
- a) man bringt in mindestens einem Reaktor das Benzin, Wasserstoff und einen Hydrodesulfurierungskatalysator bei einer Temperatur zwischen 200 und 400 °C und einem Druck zwischen 0,5 und 5 MPa mit einer Belastung zwischen 0,5 und 20 h<sup>-1</sup> und einem Verhältnis zwischen der in Normal-m<sup>3</sup> pro Stunde ausgedrückten Durchflussrate von Wasserstoff und der in m<sup>3</sup> pro Stunde unter Standardbedingungen ausgedrückten Durchflussrate des zu behandelnden Einsatzstoffs zwischen 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> und 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> in Kontakt, um mindestens einen Teil der Schwefelverbindungen in H<sub>2</sub>S umzuwandeln;
- 50 b) man führt einen Schritt der Abtrennung des gebildeten und in dem Austragsstrom aus Schritt a) vorliegenden H<sub>2</sub>S durch;
- 55 c) man bringt in einem Reaktor die Gesamtheit oder einen Teil des an H<sub>2</sub>S abgereicherten Austragsstroms aus Schritt b) mit einem Katalysator, der mindestens ein Sulfid mindestens eines Übergangsmetalls, das aus einem Metall der Gruppe VIb, einem Metall der Gruppe VIII und Kupfer, allein oder als Mischung, oder Blei ausgewählt ist, enthält, auf einem porösen Träger geträgert ist und zur Umwandlung der Schwefelverbindungen aus der

## EP 2 816 094 B1

Familie der Mercaptane durch Reaktion mit den Olefinen des Benzins in Schwefelverbindungen vom Thioether-Typ geeignet ist, in Kontakt, wobei der Schritt c) bei einer Temperatur zwischen 30 °C und 250 °C mit einer Flüssigkeitsbelastung zwischen 0,5 h<sup>-1</sup> und 10 h<sup>-1</sup>, einem Druck zwischen 0,2 und 5 MPa und einem H<sub>2</sub>/Einsatzstoff-Verhältnis zwischen 0 und 10 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff pro m<sup>3</sup> Einsatzstoff durchgeführt wird, um ein Benzin aus Schritt c) mit einem verringerten Gehalt an Mercaptanen gegenüber demjenigen des Austragsstroms aus Schritt b) zu produzieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator von Schritt c) Folgendes umfasst:

- einen Träger, der aus gamma- oder delta-Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 70 m<sup>2</sup>/g und 350 m<sup>2</sup>/g besteht;
- einen Gewichtsgehalt an Oxid von Metall der Gruppe VIb zwischen 1 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators;
- einen Gewichtsgehalt an Oxid von Metall der Gruppe VIII zwischen 1 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators;
- einen Sulfurierungsgrad der Metalle, aus denen der Katalysator besteht, von mindestens 60 %;
- ein Molverhältnis zwischen dem Metall der Gruppe VIII und dem Metall der Gruppe VIb zwischen 0,6 und 3 mol/mol.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem Metall der Gruppe VIII um Nickel handelt und es sich bei dem Metall der Gruppe VIb um Molybdän handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Katalysator von Schritt c) Folgendes umfasst:

- einen Träger, der nur aus gamma-Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 180 m<sup>2</sup>/g und 270 m<sup>2</sup>/g besteht;
- einen Gewichtsgehalt an Nickeloxid zwischen 4 und 12 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators;
- einen Gewichtsgehalt an Molybdänoxid zwischen 6 und 18 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators;
- ein Nickel/Molybdän-Molverhältnis zwischen 1 und 2,5 und
- einen Sulfurierungsgrad der Metalle, aus denen der Katalysator besteht, von mehr als 80 %.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Austragsstrom aus Schritt b) mit einem GPL-Schnitt oder einem Benzinschnitt aus einer Rohöldestillation, einer Pyrolyseeinheit, einer Verkokungseinheit, einer Hydrocracking-Einheit oder einer Oligomerisationseinheit gemischt und die Mischung in Schritt c) behandelt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man vor Schritt a) einen Schritt der Destillation des Benzins durchführt, um das Benzin in mindestens zwei Benzinschnitte, leicht und schwer, zu fraktionieren, und den schweren Benzinschnitt in den Schritten a), b) und c) behandelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Austragsstrom aus Schritt b) mit dem leichten Benzinschnitt gemischt wird, um eine Mischung herzustellen, und die Mischung in Schritt c) behandelt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, wobei man vor Schritt a) einen Schritt der Destillation des Benzins durchführt, um das Benzin in mindestens zwei Benzinschnitte, leicht und schwer, zu fraktionieren, den schweren Benzinschnitt in Schritt a) behandelt, den leichten Benzinschnitt mit dem Austragsstrom aus Schritt a) mischt, um eine Mischung herzustellen, und die Mischung in den Schritten b) und c) behandelt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Mischung bis zu 50 Vol.-% des leichten Benzinschnitts enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man vor Schritt a) einen Schritt der Destillation des Benzins durchführt, um das Benzin in mindestens drei Benzinschnitte, respektive leicht, mittel und schwer, zu trennen, den mittleren Schnitt und den schweren Schnitt separat in den Schritten a) und b) behandelt und die Austragsströme aus den Schritten b) als Mischung oder separat in Schritt c) behandelt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man vor Schritt a) und gegebenenfalls vor dem Destillationsschritt das Benzin mit dem Wasserstoff und einem selektiven Hydrierkatalysator in Kontakt bringt, um die in dem Benzin enthaltenen Diolefine selektiv zu Olefinen zu hydrieren.

## EP 2 816 094 B1

- 5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator von Schritt a) mindestens ein Metall der Gruppe VIb und/oder mindestens ein Metall der Gruppe VIII auf einem Träger mit einer spezifischen Oberfläche von weniger als 250 m<sup>2</sup>/g enthält, wobei der als Oxid ausgedrückte Gehalt an Metall der Gruppe VIII zwischen 0,5 und 15 Gew.-% liegt und der als Oxid ausgedrückte Gehalt an Metall der Gruppe VIb zwischen 1,5 und 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, liegt.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Katalysator von Schritt a) Cobalt und Molybdän umfasst und die als das Verhältnis zwischen dem Gewichtsgehalt an MoO<sub>3</sub> und der spezifischen Oberfläche des Katalysators ausgedrückte Dichte von Molybdän größer als 7·10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise größer als 12·10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup> ist.
- 15 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Schritt c) ohne Zugabe von Wasserstoff durchgeführt wird.
- 15 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Schritt a) in einer katalytischen Säule durchgeführt wird, die das Benzin in mindestens zwei Benzinschnitte, leicht und schwer, trennt, und der leichte Schnitt in Schritt b) und c) behandelt wird.

### Claims

- 20 1. A process for the treatment of a gasoline containing sulfur-containing compounds and olefins, the process comprising at least the following steps:
- 25 a) bringing the gasoline, hydrogen and a hydrodesulfurization catalyst into contact in at least one reactor at a temperature in the range 200°C to 400°C, at a pressure in the range 0.5 to 5 MPa, at a space velocity in the range 0.5 to 20 h<sup>-1</sup> and with a ratio between the flow rate of hydrogen, expressed in normal m<sup>3</sup> per hour, and the flow rate of the feed to be treated, expressed in m<sup>3</sup> per hour under standard conditions, in the range 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> to 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, in order to convert at least a portion of the sulfur-containing compounds into H<sub>2</sub>S;
- 30 b) carrying out a step for separating the H<sub>2</sub>S which is formed and present in the effluent obtained from step a);
- 30 c) bringing all or part of the H<sub>2</sub>S-depleted effluent obtained from step b) into contact, in a reactor, with a catalyst containing at least one sulfide of at least one transition metal selected from metal from group VIb, a metal from group VIII and copper alone or as a mixture, or lead deposited on a porous support capable of transforming the sulfur-containing compounds from the mercaptans family into sulfur-containing compounds of tioether type by reaction with the olefins of the gasoline, step c) being carried out at a temperature in the range 30°C to 250°C,
- 35 with a liquid space velocity in the range 0.5 h<sup>-1</sup> to 10 h<sup>-1</sup>, a pressure in the range 0.2 to 5 MPa and an H<sub>2</sub>/feed ratio in the range 0 to 10 Nm<sup>3</sup> of hydrogen per m<sup>3</sup> of feed, in order to produce a gasoline obtained from step c) with a reduced mercaptans content compared with that of the effluent obtained from step b).
- 40 2. The process according to claim 1, in which the catalyst for step c) comprises:
- a support constituted by gamma or delta alumina with a specific surface area in the range 70 m<sup>2</sup>/g to 350 m<sup>2</sup>/g;
  - a quantity by weight of oxide of the metal from group VIb in the range 1% to 30% by weight with respect to the total catalyst weight;
  - a quantity by weight of oxide of the metal from group VIII in the range 1% to 30% by weight with respect to the total catalyst weight;
  - a percentage sulfurization of the constituent metals of said catalyst of at least 60%;
  - a molar ratio between the metal from group VIII and the metal from group VIb in the range 0.6 to 3 mol/mol.
- 50 3. The process according to claim 1 or 2, in which the metal from group VIII is nickel and the metal from group VIb is molybdenum.
4. The process according to claim 3, in which the catalyst for step c) comprises:
- a support constituted solely by gamma alumina with a specific surface area in the range 180 m<sup>2</sup>/g to 270 m<sup>2</sup>/g;
  - a quantity by weight of nickel oxide in the range 4% to 12% with respect to the total catalyst weight;
  - a quantity by weight of molybdenum oxide in the range 6% to 18% with respect to the total catalyst weight;
  - a nickel/molybdenum molar ratio in the range 1 to 2.5 ; and
  - a percentage sulfurization of the constituent metals of the catalyst of more than 80%.
- 55

## EP 2 816 094 B1

5. The process according to one of the preceding claims, in which the effluent obtained from step b) is mixed with an LPG cut or a gasoline cut obtained from crude oil distillation, a pyrolysis unit, a cokefaction unit, a hydrocracking unit or an oligomerization unit, and the mixture is treated in step c).
- 5 6. The process according to one of the preceding claims, in which before step a), a step for distillation of the gasoline is carried out in order to fractionate said gasoline into at least two gasoline cuts, light and heavy, and the heavy gasoline cut is treated in steps a), b) and c) .
- 10 7. The process according to claim 6, in which the effluent obtained from step b) is mixed with the light gasoline cut so as to produce a mixture, and said mixture is treated in step c).
- 15 8. The process according to one of claims 5, in which before step a), a step for distillation of the gasoline is carried out in order to fractionate said gasoline into at least two gasoline cuts, light and heavy, the heavy gasoline cut is treated in step a), the light gasoline cut is mixed with the effluent obtained from step a) so as to produce a mixture and said mixture is treated in steps b) and c).
9. The process according to claim 7 or claim 8, in which the mixture contains up to 50% by volume of the light gasoline cut.
- 20 10. The process according to one of claims 1 to 5, in which before step a), a step for distillation of the gasoline is carried out so as to fractionate said gasoline into at least three gasoline cuts, respectively light, intermediate and heavy, each of the intermediate and heavy cuts is treated separately in steps a) and b) and in which the effluents obtained from steps b) are treated as a mixture or separately in step c).
- 25 11. The process according to any one of the preceding claims, in which before step a) and before optionally the distillation step, the gasoline is brought into contact with hydrogen and a selective hydrogenation catalyst in order to selectively hydrogenate the diolefins contained in said gasoline into olefins.
- 30 12. The process according to any one of the preceding claims, in which the catalyst for step a) contains at least one metal from group VIb and/or at least one metal from group VIII on a support with a specific surface area of less than  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , in which the quantity of metal from group VIII, expressed as the oxide, is in the range 0.5% to 15% by weight and the quantity of metal from group VIb, expressed as the oxide, is in the range 1.5% to 60% by weight with respect to the weight of the catalyst.
- 35 13. The process according to claim 12, in which the catalyst for step a) comprises cobalt and molybdenum and the density of molybdenum, expressed as the ratio between said  $\text{MoO}_3$  content by weight and the specific surface area of the catalyst, is more than  $7 \times 10^{-4}$  and preferably more than  $12 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{m}^2$ .
- 40 14. The process according to one of the preceding claims, in which step c) is carried out without adding hydrogen.
- 45 15. The process according to one of the preceding claims, in which step a) is carried out in a catalytic column which separates the gasoline into at least two gasoline cuts, light and heavy, and the light cut is treated in step b) and step c).
- 50
- 55

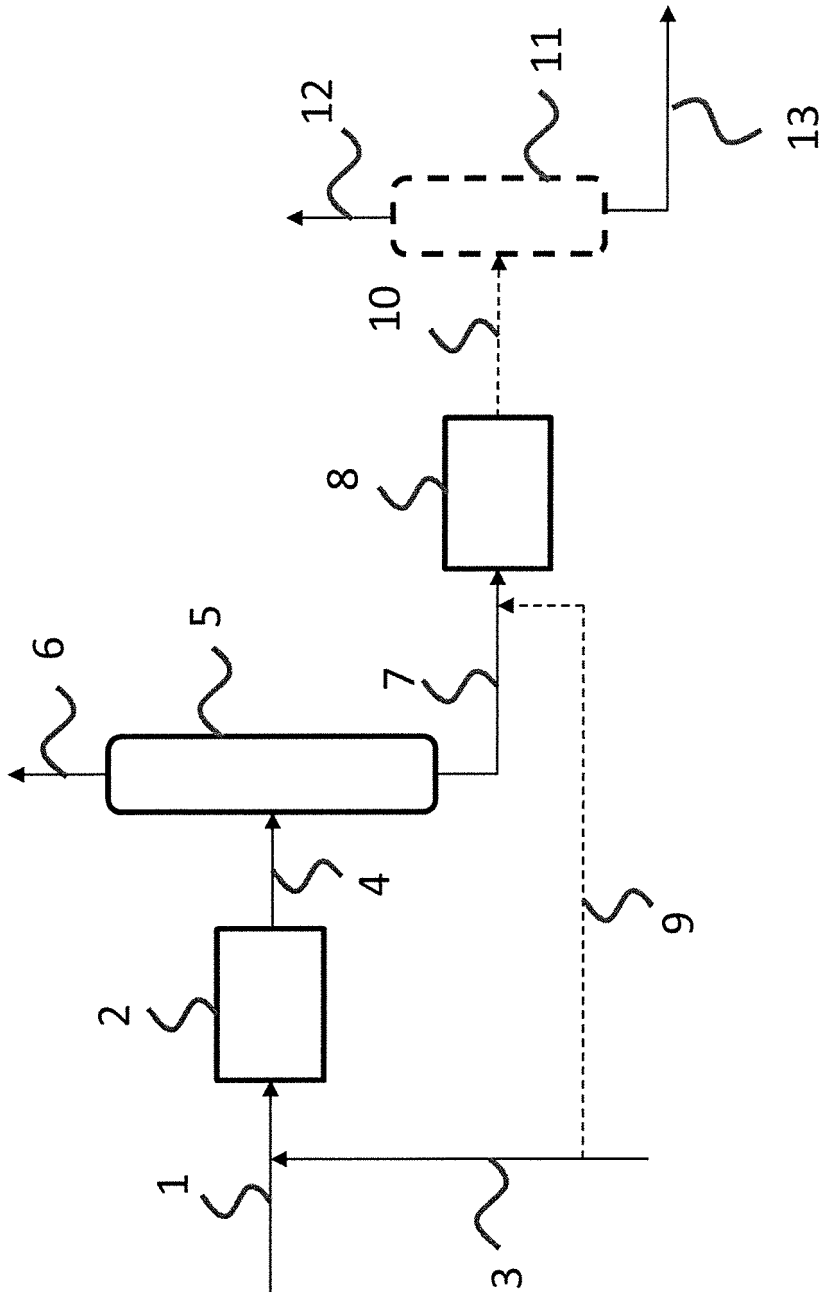


Fig. 1

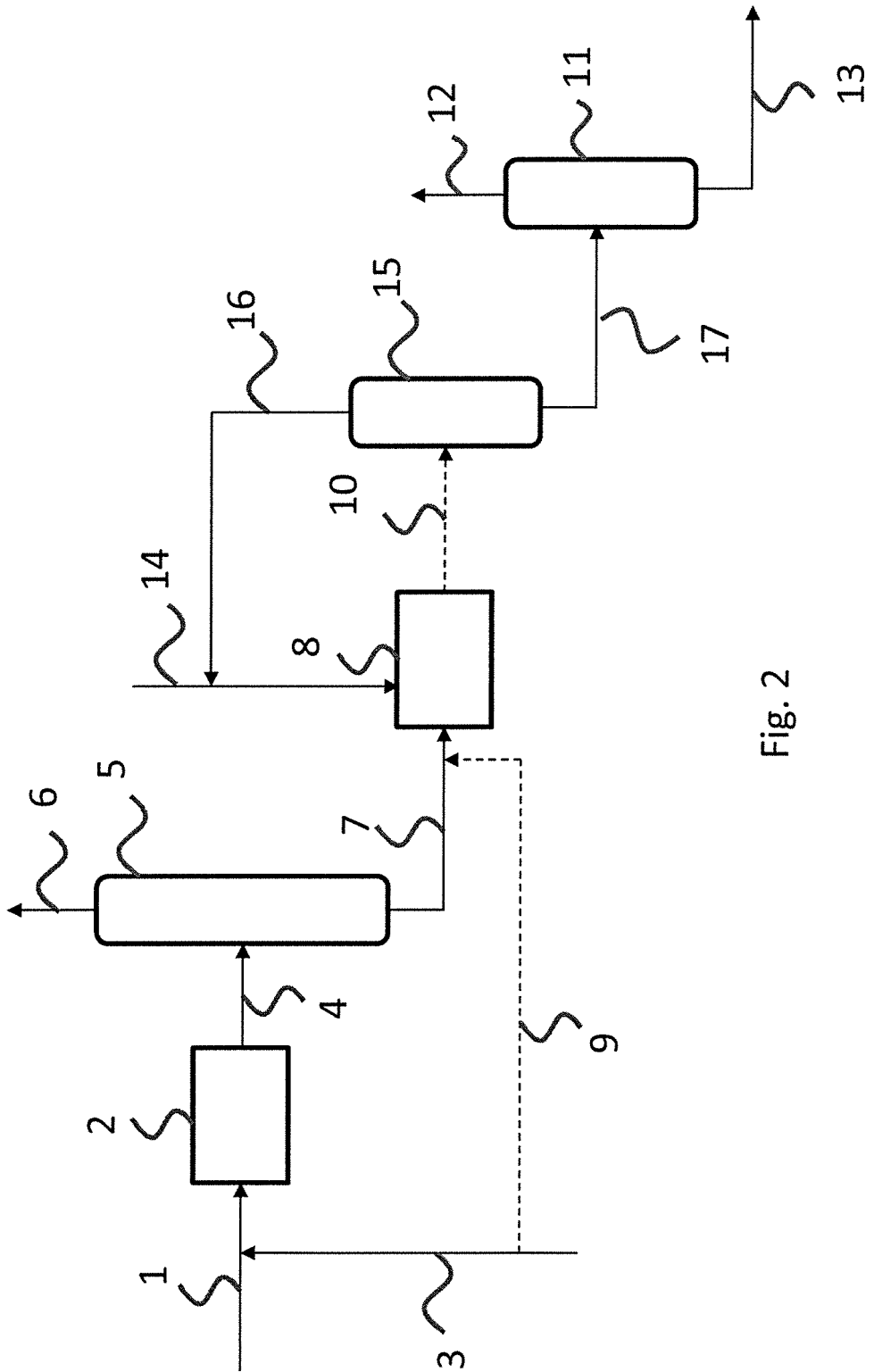


Fig. 2

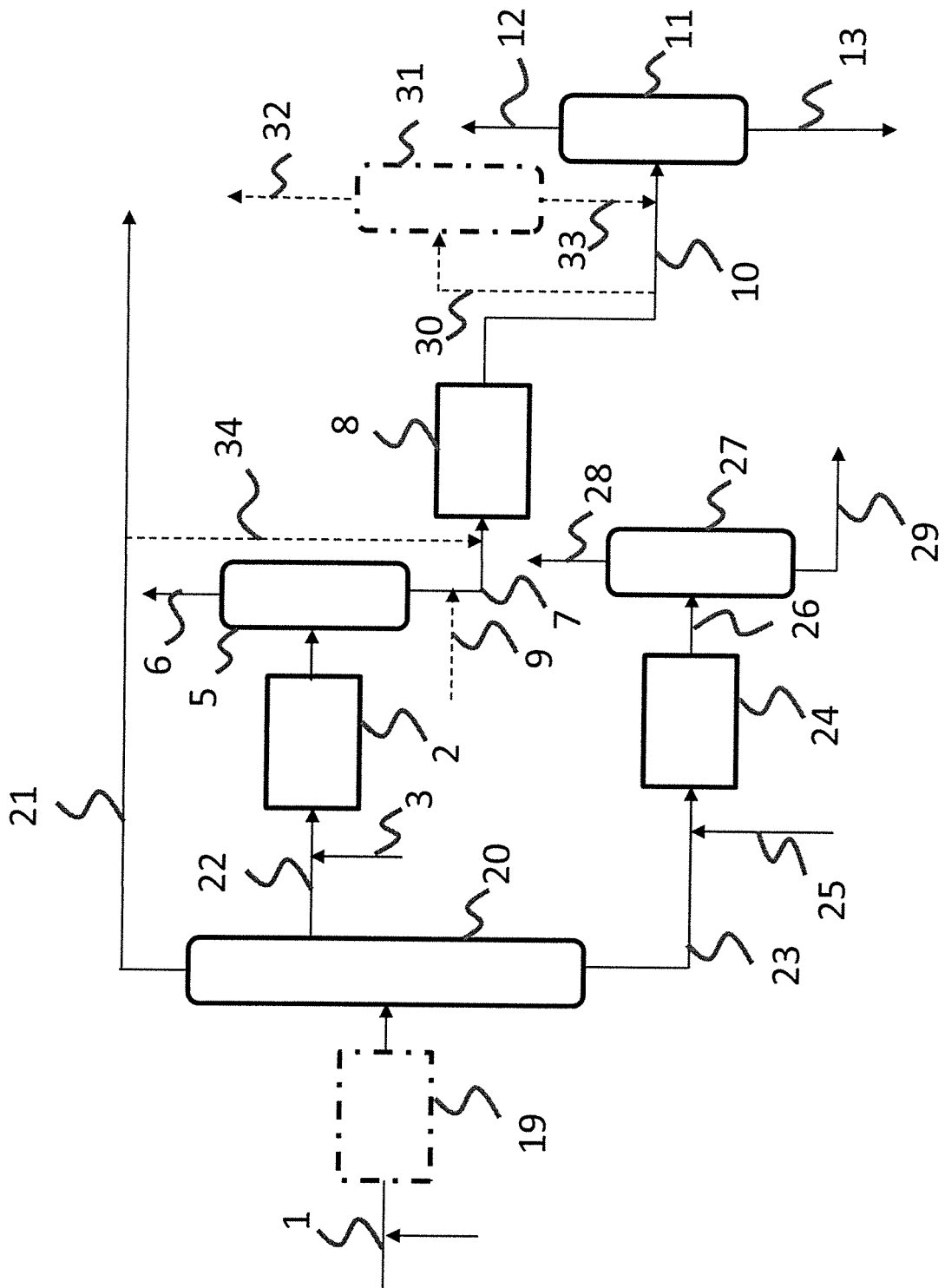


Fig. 3

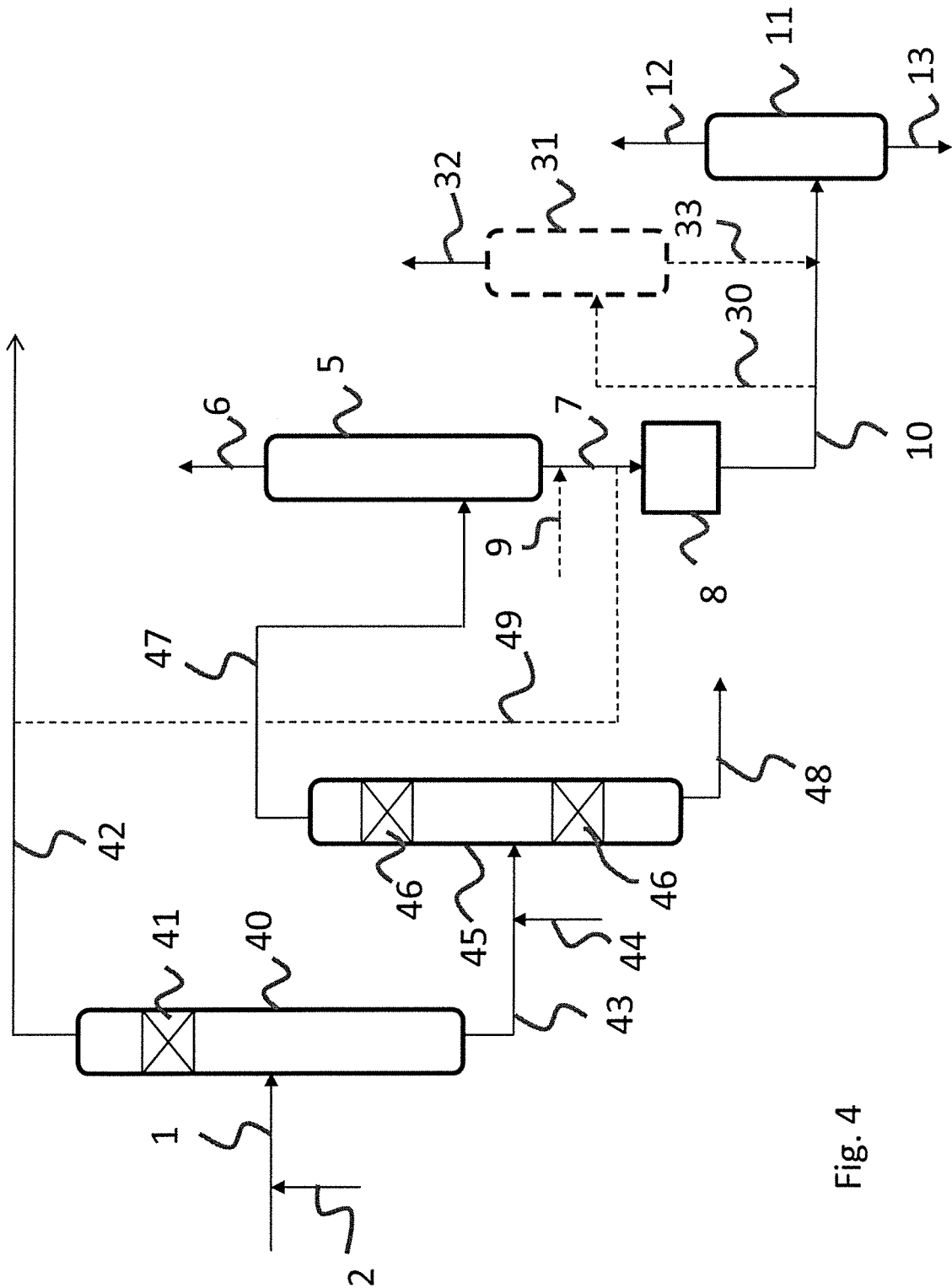


Fig. 4

**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 1077247 A [0005] [0085]
- EP 1174485 A [0005]
- US 20040129606 A [0005]
- US 20050252831 A [0005]
- US 7799210 B [0008]
- US 6960291 B [0008]
- US 6387249 B [0008]
- US 2007114156 A [0008]
- EP 1612255 A [0039]
- FR 2708596 [0050]
- FR 2708597 [0050]
- EP 1445299 A [0098]
- EP 1800750 A [0098]

**Littérature non-brevet citée dans la description**

- CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC press, 2000 [0041]
- Handbook of Chemistry and Physics. 1995 [0060]