



(11)

EP 2 886 629 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
01.11.2023 Bulletin 2023/44

(21) Numéro de dépôt: **14306951.6**(22) Date de dépôt: **04.12.2014**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C10G 45/04 (2006.01) **C10G 45/08 (2006.01)**
C10G 65/04 (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C10G 45/04; C10G 45/08; C10G 65/04;
C10G 2300/104; C10G 2300/1044;
C10G 2300/1051; C10G 2300/1055;
C10G 2300/1059; C10G 2300/202; C10G 2400/02;
C10G 2400/04; C10G 2400/06

(54) PROCÉDÉ D'HYDRODESULFURATION DE COUPES D'HYDROCARBURES

VERFAHREN ZUR HYDROENTSCHWEFELUNG VON KOHLENWASSERSTOFF ANTEILEN

PROCESS FOR THE HYDRODESULFURATION OF HYDROCARBON FRACTIONS

(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: **18.12.2013 FR 1362892**

(43) Date de publication de la demande:
24.06.2015 Bulletin 2015/26

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

(72) Inventeurs:

- **Gornay, Julien
69520 GRIGNY (FR)**
- **Leflaise, Philibert
69780 MIONS (FR)**

- **Touzalin, Olivier**

69004 LYON (FR)

- **Pucci, Annick**

78290 CROISSY SUR SEINE (FR)

- **Largeteau, Delphine**

HOUSTON, TX 77007 (US)

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

(56) Documents cités:

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| EP-A2- 0 902 078 | WO-A1-02/31088 |
| US-A- 3 265 610 | US-A- 3 968 026 |
| US-A- 4 016 070 | US-A- 5 290 427 |
| US-A1- 2011 210 045 | US-A1- 2013 313 161 |

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 concomitante de deux coupes d'hydrocarbures à basses teneurs en soufre. En particulier le procédé permet de désulfurer conjointement (en mélange) une coupe essence contenant des oléfines et une coupe plus lourde que la coupe essence de manière à produire par la suite une coupe essence désulfurée avec une perte d'indice d'octane limitée et une coupe lourde également désulfurée.

[0002] La présente invention est notamment intéressante pour produire deux coupes désulfurées qui sont susceptibles d'être envoyées respectivement au pool essence et au pool diesel, kérone et/ou fioul.

10 **Etat de la technique**

[0003] Le soufre dans les carburants est une impureté indésirable car il est converti en oxydes de soufre lorsque ces produits sont brûlés. Les oxydes de soufre sont des polluants atmosphériques indésirables qui peuvent en outre désactiver la plupart des catalyseurs qui ont été développés pour les pots catalytiques utilisés dans les voitures pour catalyser la conversion des gaz d'échappement nocifs. Par conséquent, il est souhaitable de réduire la teneur en soufre des produits qui entrent dans les compositions de la carburante essence et gazole à des niveaux les plus bas possibles.

[0004] L'essence de craquage catalytique est le produit essentiel du FCC (FCC "Fluid Catalytic Cracking" selon la terminologie anglo-saxonne) obtenu avec un rendement de l'ordre de 50% et représente environ 25 à 30% du pool essence des raffineries d'Europe Occidentale. La principale caractéristique négative de ces essences de FCC vis-à-vis des carburants commerciaux est leurs teneurs en soufre élevées et constituent ainsi le principal vecteur de la présence de soufre dans les carburants.

[0005] Pour répondre aux contraintes des spécifications en soufre, les hydrocarbures produits à partir de procédés de craquage catalytique sont classiquement traités par hydrotraitement. Le procédé d'hydrotraitement comprend la mise en contact de la charge d'hydrocarbures avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur de manière à convertir le soufre contenu dans les impuretés en sulfure d'hydrogène, qui peut être ensuite séparé et converti en soufre élémentaire. Les procédés d'hydrotraitement peuvent entraîner une destruction partielle des oléfines de la charge en les convertissant en hydrocarbures saturés par hydrogénéation. Cette destruction d'oléfines par hydrogénéation n'est pas souhaitable dans le cas des essences de craquage car il en résulte une consommation coûteuse en hydrogène et une diminution significative de l'indice d'octane des essences hydrodésulfurées.

[0006] Les composés soufrés résiduels généralement présents dans l'essence désulfurée peuvent être séparés en deux familles distinctes : les composés soufrés non hydrodésulfurés présents dans la charge et les composés soufrés formés dans le réacteur d'hydrodésulfuration 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'H₂S formé dans le réacteur sur les mono-oléfines présentes dans la charge. La réduction de la teneur en mercaptans de recombinaison peut être réalisée par hydrodésulfuration catalytique mais au prix d'une saturation d'une partie importante des mono-oléfines, ce qui entraîne alors une forte diminution de l'indice d'octane de l'essence ainsi qu'une surconsommation d'hydrogène.

[0007] De nos jours, dans de nombreux pays et en particulier en Europe, le marché des carburants s'est essentiellement orienté vers celui du diesel et du kérone, ce qui a pour effet que de nombreux raffineurs européens sont confrontés à des problèmes de surcapacité pour leurs unités dédiées à la production de coupes essence désulfurées et de sous capacité vis-à-vis des unités d'hydrodésulfuration qui traitent des coupes de distillats intermédiaires rentrant dans la composition du carburant diesel et/ou kérone.

[0008] Il existe donc aujourd'hui un besoin pour des procédés qui permettent au raffineur de mieux répondre à la demande du marché en utilisant les capacités existantes au niveau des unités d'hydrodésulfuration des coupes essences.

[0009] On connaît dans l'état de la technique le document EP 902 078 qui divulgue un procédé de traitement du pétrole brut qui comprend les étapes suivantes:

- une étape de distillation atmosphérique du pétrole afin de séparer un distillat comprenant du gasoil et des fractions dont le point d'ébullition est inférieur à celui du gasoil;
- une première étape d'hydrodésulfuration du distillat;
- une seconde étape d'hydrodésulfuration du distillat partiellement désulfuré qui est réalisée à une température inférieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration; et
- une étape de séparation du distillat désulfuré en des fractions de gasoil, de kérone, de naphta lourd et de naphta léger.

[0010] Le procédé du document EP 902 078 traite ainsi un distillat issu d'une étape de distillation atmosphérique. Ce type de distillat ne contient pratiquement pas de composés hydrocarbures oléfiniques contrairement à la charge traitée

dans la présente invention dont une des coupes qui la compose contient une teneur importante en oléfines, typiquement supérieure à 20% poids par rapport au poids total de ladite coupe. Les composés soufrés de recombinaison majoritaires rencontrés dans le procédé du document EP 902 078 ne sont donc pas des mercaptans issus de l'addition de l'H₂S formé dans le réacteur sur les mono-oléfines présentes dans la charge, mais probablement le résultat de l'addition de l'H₂S formé sur des oléfines issues de réactions de craquage induite par la température élevée nécessaire à la désulfuration très profonde de la charge. En effet, le naphta lourd issu de la distillation atmosphérique est généralement destiné à être converti dans une unité de reformage catalytique et doit par conséquent être désulfuré de manière poussée (la teneur en soufre total est typiquement inférieure à 1 ppm poids). Par contre la spécification en soufre admissible dans un pool essence est moins sévère (environ 10 ppm poids). L'homme du métier cherche donc dans le cas de l'hydrodésulfuration d'un distillat comprenant du gasoil et des fractions dont le point d'ébullition est inférieur à celui du gasoil issu d'une distillation atmosphérique, à maximiser la réaction d'hydrodésulfuration tout en évitant les réactions (notamment les réactions de craquage) susceptibles de former des oléfines.

[0011] La solution préconisée par le brevet EP 902 078 consiste à réaliser une hydrodésulfuration poussée à haute température dans un premier réacteur suivi d'une hydrodésulfuration plus douce dans un second réacteur qui permet d'éliminer les éventuels mercaptans de recombinaison et/ou les oléfines qui auraient été produits dans le premier réacteur. Cette manière d'opérer est inadaptée à une charge contenant une essence issue d'une unité de conversion à haute teneur en oléfines car elle risque de provoquer une hydrogénéation importante desdites oléfines lors de la première étape induisant ainsi une perte d'indice d'octane non souhaitée.

[0012] Le document US 2013/0087484 décrit un procédé de production de p-xylène à partir d'un mélange de naphta et d'huile de coupe légère (LCO, "Light Cycle Oil" selon la terminologie anglo-saxonne) issus d'une unité de craquage catalytique. Le procédé comprend une étape d'hydrodésulfuration dudit mélange suivie d'un fractionnement de l'effluent désulfuré en trois coupes à savoir, une coupe légère C₂-C₄, une coupe naphta et une coupe lourde. La coupe naphta intermédiaire est traitée dans une unité de reformage catalytique pour produire des composés aromatiques et la coupe lourde est hydrocraquée pour donner un effluent riche en aromatiques qui est recyclé dans la colonne de fractionnement.

[0013] Le document FR 2837831 décrit un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence issue du craquage catalytique ou de la cokéfaction d'une charge lourde hydrocarbonée mettant en jeu :

- une première étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe essence;
- une étape de séparation de la majeure partie de l'H₂S de l'effluent issu de la première hydrodésulfuration;
- une seconde étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe essence débarrassée de l'H₂S.

[0014] Selon ce document, la seconde étape d'hydrodésulfuration est conduite à une température inférieure d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 20°C à celle de la première étape d'hydrodésulfuration.

[0015] L'art antérieur comprend également le document FR 2811328 qui enseigne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence qui peut être un mélange d'essences provenant de différents procédés de conversion tels que les procédés de vapocraquage, de cokéfaction ou de viscoréduction voire des essences directement issues de la distillation atmosphérique du pétrole.

[0016] Un but de l'invention est de proposer un procédé d'hydrodésulfuration qui puisse répondre aux problèmes de surcapacités des unités d'hydrodésulfuration des essences.

Résumé de l'invention

[0017] L'invention concerne donc un procédé de production concomitante de deux coupes d'hydrocarbures à basses teneurs en soufre à partir d'un mélange d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C et ayant une teneur en soufre total comprise entre 30 et 10000 ppm poids, ledit mélange d'hydrocarbures est constitué de:

- une première fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale du mélange et 160°C et dont la teneur en oléfines est comprise entre 20 et 80% poids de ladite première fraction et la première fraction étant choisie parmi une coupe essence oléfinique issue d'une unité de craquage catalytique, de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction, la première fraction représentant entre 30 et 70 % poids du mélange, et
- une seconde fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 160°C et la température d'ébullition finale du mélange, ladite seconde fraction comprenant au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 220°C et la température d'ébullition finale du mélange, la seconde fraction étant une huile légère issue d'une unité de craquage catalytique,

le procédé comprenant les étapes suivantes:

- a) on traite dans un premier réacteur ledit mélange constitué de ladite première fraction et de ladite seconde fraction dans une première étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support, la teneur en métal(ux) du groupe VIII étant comprise entre 1,5 et 9% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII et la teneur en métal(ux) du groupe VIB étant comprise entre 4 et 40% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, le rapport molaire métal(ux) du groupe VIII sur métal(ux) du groupe VIB dans le catalyseur sous forme oxyde est compris entre 0,1 et 0,8, la première étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange d'hydrocarbures) compris entre 50 et 500 NLitre/litre;
- b) on élimine le sulfure d'hydrogène de l'effluent partiellement désulfuré issu de l'étape a);
- c) on traite dans un second réacteur le mélange partiellement désulfuré issu de l'étape b) dans une seconde étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et un support, la teneur en métal(ux) du groupe VIII étant comprise entre 0,5 et 15% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII et la teneur en métal(ux) du groupe VIB étant comprise entre 1,5 et 60% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, la seconde étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 205 et 500°C, à une pression comprise entre 1 et 3 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange) compris entre 50 et 500 NLitre/litre, la température de la seconde étape d'hydrodésulfuration c) étant supérieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration a); et
- d) on fractionne le mélange désulfuré issu de l'étape c) en au moins deux coupes d'hydrocarbures légère et lourde désulfurées, la coupe d'hydrocarbures légère ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 160°C et 220°C et dont la teneur en soufre total est inférieure à 50 ppm poids et la coupe d'hydrocarbures lourde ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 160°C et 220°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C.

[0018] Dans le contexte de l'invention, les températures d'ébullition peuvent fluctuer à plus ou moins 5°C par rapport aux valeurs mentionnées.

[0019] Les inventeurs ont observé de façon surprenante qu'il est possible d'hydrodésulfurer de manière conjointe un mélange contenant une coupe essence et une coupe de distillat chargée en soufre et à basse teneur en oléfines afin de produire une coupe essence à basse teneur en soufre, en particulier en mercaptans, sans perte significative de l'indice d'octane et une coupe de distillat appauvrie en soufre qui peut être ensuite valorisée au pool diesel et/ou kérosène ou comme combustible à usage maritime.

[0020] En particulier le traitement dans la première étape d'hydrodésulfuration du mélange d'hydrocarbures conduit de façon surprenante à limiter la formation de mercaptans de recombinaison, produits de réaction de l'addition de l'H₂S avec les oléfines, et à obtenir ainsi à l'issue du procédé une coupe essence ayant une teneur très faible en mercaptans. La seconde étape d'hydrodésulfuration est réalisée dans des conditions qui favorisent ensuite l'hydroconversion des composés soufrés plus réfractaires qui proviennent essentiellement de la coupe de distillat.

[0021] Le procédé selon l'invention répond bien au problème de surcapacités des unités d'hydrodésulfuration des essences dans la mesure où ces mêmes unités peuvent maintenant servir à désulfurer conjointement des coupes essences et des coupes de distillat moyen qui sont des bases pour la formulation des carburants diesel et/ou kérosène ou utilisables comme combustibles à usage maritime à basse teneur en soufre.

Description détaillée de l'invention

[0022] L'invention concerne donc un procédé mettant en oeuvre au moins deux étapes d'hydrodésulfuration successives d'un mélange d'hydrocarbures constitué d'une première et d'une seconde fractions d'hydrocarbures avec une étape intermédiaire d'élimination du sulfure d'hydrogène (H₂S) formé dans la première étape d'hydrodésulfuration et avec une température de réaction dans la seconde étape d'hydrodésulfuration qui est supérieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration.

[0023] Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur de l'étape a) est un catalyseur d'hydrodésulfuration qui comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.

[0024] De préférence le catalyseur de l'étape c) est également un catalyseur d'hydrodésulfuration qui comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.

[0025] La première fraction d'hydrocarbures contenant des oléfines est une coupe essence oléfinique issue d'une unité de craquage catalytique, de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction.

[0026] La seconde fraction d'hydrocarbures du mélange traité par le procédé selon l'invention est une coupe d'huile légère issue d'une unité de craquage catalytique (LCO ou "Light Cycle Oil" selon la terminologie anglo-saxonne).

[0027] La charge du procédé selon l'invention est un mélange contenant une coupe essence de craquage cataytique et une coupe d'huile légère LCO. De manière avantageuse, ledit mélange est le produit d'une distillation d'un effluent issu d'une unité de craquage catalytique.

[0028] La fraction légère du LCO, i.e. les composés ayant un point d'ébullition inférieur à 300°C, et de manière très préférée inférieur à 265°C est utilisé en mélange avec l'essence de craquage catalytique.

[0029] La première fraction ou coupe d'hydrocarbures représente entre 30 et 70% poids du mélange.

[0030] Selon un mode de réalisation alternatif, la première fraction du mélange est une fraction lourde d'une essence de craquage catalytique et la seconde fraction est une coupe d'huile légère LCO. La fraction lourde de l'essence de craquage catalytique est obtenue par distillation d'une coupe essence de craquage catalytique en deux fractions, une fraction légère C5- comprenant les hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 5 atomes et une fraction lourde C6+ comprenant les hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 6.

[0031] Dans un mode de réalisation très préféré, avant l'étape de séparation de la coupe essence de craquage catalytique en deux fractions, on traite ladite coupe essence dans une étape d'hydrogénéation sélective des dioléfines.

[0032] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont apparaître à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et à laquelle est annexée :

- la figure 1 qui montre un schéma de principe du procédé selon l'invention.

[0033] En référence à la figure 1, la première coupe d'hydrocarbures traitée par le procédé selon l'invention est envoyée par la conduite 1 vers un premier réacteur d'hydrodésulfuration 2. Cette première coupe d'hydrocarbures est combinée (mélangée) à une seconde coupe d'hydrocarbures apportée par la conduite 3. Le mélange, qui est constitué de deux fractions, est ensuite traité dans le premier réacteur d'hydrodésulfuration 2.

[0034] La première coupe d'hydrocarbures, une coupe essence oléfinique issue d'une unité de craquage catalytique, de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction. De préférence, la coupe essence est une essence de craquage catalytique. Typiquement, la coupe essence a une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 130 et 200°C, de préférence comprise entre 150 et 170°C et de manière plus préférée comprise entre 155 et 165°C. Généralement la teneur en oléfines de la première coupe (ou première fraction composant le mélange) est comprise entre 20 et 80% poids de ladite coupe.

[0035] La seconde coupe d'hydrocarbures a une température d'ébullition initiale d'environ 160°C et la température d'ébullition finale comprise entre 260 et 340°C et comprend une fraction d'au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 220°C et sa température d'ébullition finale.

[0036] Cette seconde coupe d'hydrocarbures est une coupe d'huile légère issue d'une unité de craquage catalytique (LCO ou "Light Cycle Oil" selon la terminologie anglo-saxonne).

[0037] Cette seconde coupe présente une teneur en oléfines inférieure à celle de la première coupe et une teneur en soufre total supérieure à celle de la première coupe.

[0038] Ainsi le mélange d'hydrocarbures traité a une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C et une teneur en soufre total comprise entre 30 et 10000 ppm poids. Le mélange traité est constitué de :

- une première fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale du mélange et 160°C et dont la teneur en oléfines est comprise entre 20 et 80% poids de ladite première fraction, la première fraction étant choisie parmi une coupe essence oléfinique issue d'une unité de craquage catalytique, de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction, la première fraction représentant entre 30 et 70 % poids du mélange, et
- une seconde fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 160°C et la température d'ébullition finale du mélange, la seconde fraction étant une huile légère issue d'une unité de craquage catalytique.

[0039] Selon l'invention, ladite seconde fraction comprend au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 220°C et la température d'ébullition finale du mélange.

[0040] La première étape d'hydrodésulfuration permet de convertir une partie du soufre présent dans le mélange en sulfure d'hydrogène (H₂S). Elle consiste à faire passer le mélange d'hydrocarbures à traiter en présence d'hydrogène (apporté par la conduite 4), sur un catalyseur d'hydrodésulfuration, à une température comprise entre 200°C et 400°C, de préférence entre 250°C et 340°C et à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, de préférence entre 1,5 et 4 MPa.

[0041] La vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 et 5 h⁻¹ et le rapport H₂/HC est compris entre 50 Nlitres/litre (l/l) et 500 Nlitres/litre, de préférence entre 100 Nlitres/litre et 450 Nlitres/litre, et de façon plus préférée entre 150 Nlitres/litre et 400 Nlitres/litre. Le rapport H₂/HC est le rapport entre le débit volumique d'hydrogène sous 1 atmosphère et à 0°C et le débit volumique d'hydrocarbures.

[0041] L'effluent issu de cette étape d'hydrodésulfuration soutiré par la ligne 5 comprend le mélange d'hydrocarbures partiellement désulfuré, l'hydrogène résiduel et l' H_2S produit par décomposition des composés soufrés. Cette étape d'hydrodésulfuration est effectuée par exemple dans un réacteur en lit fixe ou en lit mobile.

[0042] Le catalyseur utilisé au cours de la première étape d'hydrodésulfuration du procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention comprend une phase métallique active déposée sur un support, ladite phase active comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (groupes 8, 9 et 10 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : *Handbook of Chemistry and Physics*, 76ième édition, 1995-1996) et au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments (groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : *Handbook of Chemistry and Physics*, 76ième édition, 1995-1996). De manière préférée, la phase active dudit catalyseur comprend en outre du phosphore. Le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration peut également en outre contenir un ou plusieurs composés organiques.

[0043] De manière générale, la teneur en métal(ux) du groupe VIB dans ledit catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est comprise entre 4 et 40% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, de manière préférée entre 8 et 35% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, de manière très préférée entre 10 et 30% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur. De préférence, le métal du groupe VIB est le molybdène ou le tungstène ou un mélange de ces deux éléments, et de manière plus préférée le métal du groupe VIB est constitué uniquement de molybdène ou de tungstène. Le métal du groupe VIB est de manière très préférée le molybdène.

[0044] De manière générale, la teneur en métal(ux) du groupe VIII dans ledit catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est comprise entre 1,5 et 9% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII, de manière préférée comprise entre 2 et 8% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur. De préférence, le métal du groupe VIII est un métal non noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments. De manière très préférée, ledit métal du groupe VIII est le cobalt ou le nickel ou un mélange de ces deux éléments, et de manière plus préférée le métal du groupe VIII est constitué uniquement de cobalt ou de nickel. Le métal du groupe VIII est de manière très préférée le cobalt.

[0045] Le rapport molaire métal(ux) du groupe VIII sur métal(ux) du groupe VIB dans le catalyseur sous forme oxyde est compris entre 0,1 et 0,8, très préférentiellement compris entre 0,2 et 0,6, et de manière encore plus préférée compris entre 0,3 et 0,5.

[0046] Lorsque le catalyseur contient du phosphore, la teneur en phosphore du catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est de préférence comprise entre 0,1 et 20% poids de P_2O_5 , de manière plus préférée entre 0,2 et 15% poids de P_2O_5 , de manière très préférée entre 0,3 et 10% poids de P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur.

[0047] Le rapport molaire phosphore sur métal(ux) du groupe VIB dans le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,1, de manière plus préférée compris entre 0,15 et 0,6, de manière encore plus préférée compris entre 0,15 et 0,5.

[0048] Le support du catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration sur lequel est déposée la phase active est avantageusement formé d'au moins un solide poreux sous forme oxyde choisi dans le groupe constitué par les alumines, les silices, les silices-alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisé(s) seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice-alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par les silices, les alumines de transition et les silices-alumine. De manière plus préférée, ledit support est constitué uniquement d'une alumine de transition ou d'un mélange d'alumines de transition. La surface spécifique du catalyseur est généralement comprise entre 100 et 400 m^2/g , de préférence entre 150 et 300 m^2/g . Le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, ledit support se présente sous forme de billes ou d'extrudés.

[0049] Le catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. La sulfuration consiste à passer 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_2S , ou un liquide contenant au moins un composé soufré. L'étape de sulfuration peut être réalisée *in situ*, c'est-à-dire au sein du procédé selon l'invention, ou *ex situ*, c'est à dire dans une unité dédiée aux sulfurations de catalyseurs.

[0050] Selon l'invention, le procédé comprend une étape où l' H_2S est au moins en partie éliminé de l'effluent obtenu à l'issu de la première étape d'hydrodésulfuration. Cette étape peut être réalisée au moyen de toutes techniques connues de l'homme du métier. Elle peut être réalisée directement dans les conditions dans lesquelles se trouve l'effluent à l'issue de cette étape ou après que les conditions aient été changées afin de faciliter l'élimination d'au moins une partie de l' H_2S . Comme technique envisageable, on peut par exemple citer une séparation gaz/liquide (où le gaz se concentre en H_2S et le liquide est appauvri en H_2S), une étape de stripage l'effluent, une étape de lavage aux amines, une captation de l' H_2S par une masse absorbante opérant sur l'effluent gazeux ou liquide, une séparation de l' H_2S de l'effluent gazeux ou liquide par une membrane. Une combinaison de une ou plusieurs des possibilités présentées précédemment est aussi possible, comme par exemple une séparation gaz/liquide à la suite de laquelle l'effluent liquide est envoyé dans

une colonne de stripage tandis que l'effluent gazeux est envoyé dans une étape de lavage aux amines.

[0051] En référence à la figure 1, l'effluent issu du réacteur de la première étape d'hydrodésulfuration est envoyé via la conduite 5 dans une colonne de stripage 6 qui permet de séparer en tête de la colonne un flux gazeux 7 contenant de l'hydrogène et de l'H₂S et en fond un effluent contenant un mélange d'hydrocarbures 8 partiellement désulfuré et débarrassé de l'H₂S.

[0052] De manière surprenante, les inventeurs ont trouvé que la présence d'une coupe de distillat en mélange avec une coupe essence a un effet positif sur la réduction de la formation de mercaptans de recombinaison dans l'effluent partiellement désulfuré.

[0053] Généralement, à l'issue de l'étape de séparation de l'H₂S, on obtient un mélange d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre totale comprise entre 100 et 1000 ppm poids, de préférence comprise entre 200 et 500 ppm poids.

[0054] En référence à la figure 1, l'effluent comprenant le mélange d'hydrocarbures partiellement désulfuré est traité dans une étape supplémentaire d'hydrodésulfuration (HDS) visant à améliorer le taux de désulfuration final. Cette seconde étape a pour but de transformer les composés soufré réfractaires présents dans le mélange et qui sont essentiellement apportés par la seconde coupe mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention. A cette fin, l'effluent est envoyé par la ligne 8 dans un réacteur d'hydrodésulfuration 9 et est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène apporté par la ligne 10.

[0055] Les conditions opératoires pour la seconde étape d'hydrodésulfuration sont les suivantes:

- une température comprise entre 205°C et 500°C, de préférence entre 250°C et 320°C ;
- une pression comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence entre 1,5 et 2,5 MPa
- une vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 et 5 h⁻¹,
- un rapport H₂/HC est compris entre 50 Nlitres/litre (l/l) et 500 Nlitres/litre, de préférence entre 100 Nlitres/litre et 450 Nlitres/litre, et de façon plus préférée entre 150 Nlitres/litre et 400 Nlitres/litre. Le rapport H₂/HC est le rapport entre le débit d'hydrogène sous 1 atmosphère et à 0°C et le débit d'hydrocarbures.

[0056] Selon l'invention, la température de la seconde étape d'HDS est supérieure à celle de la première étape d'HDS, de préférence supérieure d'au moins 5°C et de manière encore plus préférée d'au moins 10°C. De façon avantageuse, la seconde étape d'hydrodésulfuration met en oeuvre un catalyseur ayant une sélectivité en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénération des oléfines supérieure au catalyseur de la première étape d'hydrodésulfuration.

[0057] Le catalyseur adapté pour cette seconde étape d'hydrodésulfuration comprend au moins un métal du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et au moins un métal du groupe VIB (groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) sur un support approprié.

[0058] 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 de catalyseur.

[0059] 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 de catalyseur.

[0060] Le métal du groupe VIII est de préférence le cobalt et le métal du groupe VIB est généralement le molybdène ou le tungstène.

[0061] De manière préférée, le catalyseur de la seconde étape d'hydrodésulfuration comprend en outre du phosphore. La teneur en phosphore dudit catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 20% poids de P₂O₅, de manière plus préférée entre 0,2 et 15% poids de P₂O₅, de manière très préférée entre 0,3 et 10% poids de P₂O₅ par rapport au poids total du catalyseur.

[0062] De manière préférée, le catalyseur comprend en outre un ou plusieurs composés organiques.

[0063] Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux, tel que par exemple une alumine, une silice-alumine ou d'autres solides poreux, tels que par exemple de la magnésie, de la silice ou de l'oxyde de titane, seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine.

[0064] Pour minimiser l'hydrogénération des oléfines présentes dans l'essence lourde il est avantageux d'utiliser préférentiellement un catalyseur dans lequel la densité de molybdène, exprimée en % poids de MoOs par unité de surface de catalyseur, est supérieure à 0,07 et de préférence supérieure à 0,10. Le catalyseur selon l'invention présente, de préférence, une surface spécifique inférieure à 200 m²/g, de manière plus préférée inférieure à 180 m²/g, et de manière très préférée inférieure à 150 m²/g.

[0065] Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur sélectif de la seconde étape d'hydrodésulfuration comprend du cobalt, du molybdène et éventuellement du phosphore déposés sur un support alumine et ayant les teneurs suivantes:

- CoO comprise entre 1 et 6% poids par rapport au poids total de catalyseur;

- MoOs comprise entre 3 et 15% poids par rapport au poids total de catalyseur;
- P₂O₅ comprise entre 0 et 3 % poids par rapport au poids total de catalyseur;
- 5 • une surface spécifique de catalyseur inférieure à 150 m²/g, de préférence comprise entre 50 et 150 m²/g.

10 **[0066]** Le catalyseur de la seconde étape d'hydrodésulfuration est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. La sulfuration consiste à passer la charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré. L'étape de sulfuration peut être réalisée in situ, c'est-à-dire au sein du procédé selon l'invention, ou ex situ, c'est à dire dans une unité dédiée aux sulfurations de catalyseurs.

15 **[0067]** Après la seconde étape d'hydrodésulfuration, l'effluent désulfuré a une teneur en soufre total généralement inférieure à 50 ppm poids, de préférence inférieure à 30 ppm poids et présente une teneur en mercaptans généralement inférieure à 10 ppm poids.

20 **[0068]** Conformément à l'invention et comme représenté à la figure 1, l'effluent qui est soutiré du second réacteur d'hydrodésulfuration 9 est envoyé par la ligne 11 vers une unité de séparation 12. De manière préférée, avant d'être séparé, l'effluent du réacteur est d'abord envoyé vers un ballon de séparation gaz/liquide permettant de séparer un gaz riche en H₂S de l'effluent liquide. Cet effluent liquide est ensuite envoyé dans une colonne de stabilisation afin d'éliminer les dernières traces d'H₂S solubilisées et produire un produit de fond de colonne stabilisé, c'est-à-dire dont la pression de vapeur a été corrigée par élimination des composés hydrocarbures les plus légers. Les étapes de séparation gaz/liquide et de stabilisation sont des étapes classiques pour l'homme de l'art et ne sont pas représentées sur la figure 1.

25 **[0069]** L'étape de séparation ou de distillation consiste à séparer l'effluent stabilisé contenant le mélange d'hydrocarbures en au moins deux coupes d'hydrocarbures à savoir une coupe d'hydrocarbures légère et une coupe d'hydrocarbures lourde toutes deux désulfurées. De manière préférée, le point de coupe est généralement compris entre 160°C et 220°C, bornes incluses. En référence la figure 1, l'unité de séparation mise en oeuvre est une colonne de distillation configurée pour séparer en tête de la colonne une coupe légère désulfurée 13, équivalente à une coupe essence et en fond une coupe lourde désulfurée 14 équivalente à une coupe de distillat. La coupe essence est envoyée au pool essence et la coupe de distillat désulfurée est envoyée au pool diesel, kérósène ou fioul.

30 **[0070]** De préférence, la teneur en soufre dans la coupe légère (ou coupe essence) désulfurée est inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée, inférieure à 30 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 10 ppm poids. De préférence, la teneur en soufre dans la coupe lourde (ou coupe de distillat) désulfurée est inférieure à 50 ppm poids, éventuellement inférieure à 30 ppm poids voire inférieure à 10 ppm poids.

35 **[0071]** Il est également possible de réaliser la stabilisation et la distillation de manière concomitante dans une colonne à soutirage latéral et reflux externe total. La coupe de distillat est récupérée en fond, la coupe essence est soutirée latéralement plusieurs plateaux en dessous du plateau de tête tandis que les composés les plus légers sont éliminés en tête de colonne dans l'effluent gazeux.

40 **[0072]** De manière alternative, l'effluent issu de la colonne de stabilisation contenant le mélange d'hydrocarbures désulfuré est séparé en trois coupes. Dans ce cas, les deux points de coupe seront généralement à environ 160°C et à environ 220°C. Les trois coupes d'hydrocarbures présentent une teneur en soufre total inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée, inférieure à 30 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 10 ppm poids.

45 **[0073]** De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé que la mise en oeuvre de deux étapes successivement d'hydrodésulfuration avec une étape intermédiaire d'élimination de l'H₂S sur un mélange d'une coupe essence et de distillat moyen permet in fine de fournir une essence désulfurée avec une basse teneur en mercaptans et sans perte notable de l'indice d'octane et cela sans requérir à des conditions d'hydrodésulfuration particulièrement sévères qui s'accompagnent généralement d'une hydrogénéation non négligeable des composés hydrocarbures mono-oléfiniques. En effet il est connu que la perte d'octane liée à l'hydrogénéation des mono-oléfines lors des étapes d'hydrodésulfuration est d'autant plus grande que la teneur en soufre visée est basse, c'est à dire que lorsque l'on cherche à éliminer en profondeur les composés soufrés présents dans la charge.

50 **[0074]** Selon un mode de réalisation alternatif du procédé selon l'invention également représenté à la figure 1, une première coupe d'hydrocarbures du type essence est envoyée dans un réacteur de prétraitement 15 avant d'être mélangée avec une seconde coupe d'hydrocarbures. Comme indiqué plus haut, la charge d'hydrocarbures est de préférence une coupe essence de craquage catalytique qui contient généralement des dioléfines à une teneur comprise entre 0,1 et 3% poids). Le prétraitement consiste en une étape d'hydrogénéation sélective des dioléfines en mono-oléfines correspondantes, qui est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur et d'hydrogène. Le catalyseur d'hydrogénéation sélective des dioléfines adapté pour le prétraitement comprend au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII déposés sur un support poreux décrits dans les demande de brevet FR 2 988 732 et EP 2 161 076 de la demanderesse. La réaction catalytique d'hydrogénéation sélective est généralement conduite en présence d'hydrogène,

à une température comprise entre 80°C et 220°C, et de préférence entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 1 et 10 h⁻¹, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (l/l.h). La pression opératoire est comprise entre 0,5 MPa et 5 MPa, de préférence comprise entre 1 et 4 MPa.

[0075] Généralement, l'essence produite contient moins de 0,5% poids de dioléfines, et de préférence moins de 0,25% poids de dioléfines.

[0076] De façon avantageuse et comme indiquée sur la figure 1, la première coupe d'hydrocarbures prétraitée est dirigée via la ligne 16 vers une colonne de séparation 17 (splitter selon la terminologie anglo-saxonne) qui est conçue pour fractionner ladite charge prétraitée respectivement en une fraction légère C5- et une fraction lourde C6+. La fraction légère est avantageusement envoyée au pool essence par la ligne 18, alors que la fraction lourde C6+ rentrant dans la ligne 1 est hydrodésulfurée par le procédé décrit plus haut, c'est-à-dire en mélange avec une coupe de distillat moyen à faible teneur en oléfines.

Exemples

15 Exemple 1 (comparatif)

[0077] Un catalyseur α 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 m²/g et de volume poreux 0,9 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du cobalt sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500°C. La teneur en cobalt et en molybdène du catalyseur α est de 3% poids de CoO et 10% poids de MoOs.

[0078] 50 ml du catalyseur α 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.

[0079] La charge traitée C est une essence de craquage catalytique dont le point initial d'ébullition est de 61°C et le point final de 162°C. Sa teneur en soufre est de 765 ppm poids et son indice de brome (IBr) est de 75,9 g/100 g ce qui correspond approximativement à 42% poids d'oléfines.

[0080] Cette charge C est traitée avec le catalyseur α , sous une pression de 2 MPa, un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H₂/HC) de 300 Nl/l et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent est refroidi et l'hydrogène riche en H₂S 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'H₂S dissous dans l'essence désulfurée.

[0081] Le tableau 1 montre l'influence de la température mise en jeu sur les taux de désulfuration et l'indice RON des effluents désulfurés.

35 Tableau 1

| 40 Analyse de l'essence désulfurée | Température dans le réacteur d'hydrodésulfuration, 285 °C | Température dans le réacteur d'hydrodésulfuration, 295 °C |
|------------------------------------|---|---|
| Mercaptans, ppm poids | 16 | 7 |
| Soufre total, ppm poids | 25 | 12 |
| Taux de désulfuration, % | 96,7 | 98,4 |
| Perte RON | 6,9 | 8,4 |

50 **[0082]** On constate que lorsque la température mise en oeuvre augmente, le taux de désulfuration est amélioré mais au prix d'une augmentation du taux d'hydrogénéation des oléfines.

Exemple 2 (comparatif)

55 **[0083]** 50 ml d'un catalyseur β d'hydrodésulfuration se présentant sous forme d'extrudés de surface spécifique de 180 m²/g dont la teneur (poids d'oxyde(s) par rapport au poids total du catalyseur) en cobalt, molybdène et phosphore sont respectivement de 4,4% poids de CoO et 21,3% poids de MoO₃ et 6,0% poids de P₂O₅ 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 2 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% poids de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane.

[0084] La charge traitée D a un point initial d'ébullition de 160°C et un point final de 269°C. Sa teneur en soufre est de 5116 ppm poids et son indice de brome (IBr) est de 19,5 g/100 g ce qui correspond approximativement à 10% poids d'oléfines. La fraction de la charge D ayant un point d'ébullition compris entre 220°C et 269°C est de 26,3% poids.

[0085] La charge D est traitée avec le catalyseur β , à une température de 300°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 NI/l et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous avant d'être analysé. Le tableau 2 indique le taux de désulfuration et la teneur en soufre et en mercaptans de l'effluent désulfuré.

Tableau 2

| Analyse | |
|--------------------------|------|
| Mercaptans, ppm poids | 12 |
| Soufre total, ppm poids | 34 |
| Taux de désulfuration, % | 99,3 |

Exemple 3 (comparatif)

[0086] Une charge E testée dans l'exemple 3 est un mélange contenant 50% poids de la charge C et de 50% poids de la charge D. Le point initial d'ébullition du mélange est de 61°C et le point final de 269°C. Sa teneur en soufre est de 2512 ppm poids et son indice de brome (IBr) est de 53,4 g/100 g ce qui correspond approximativement à 29,2 % poids d'oléfines.

[0087] Cette charge E est d'abord traitée sur le catalyseur α , à une température de 330°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 NI/l et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous.

[0088] L'effluent est ensuite séparé en deux coupes : une première coupe (coupe essence) avec un point final d'ébullition de 160°C et une seconde coupe avec un point initial de 160°C.

Tableau 3

| Analyse | 1 ^{ère} coupe 61°C-160°C | 2 nd coupe 160°C-269°C |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Mercaptans, ppm poids | 6 | 8 |
| Soufre total, ppm poids | 6 | 49 |
| Taux de désulfuration, % | 99,2 | 99 |
| Perte RON | 9,8 | Non applicable |

Exemple 4 (selon l'invention)

[0089] La charge E utilisé dans l'exemple 3 est traitée dans un première étape d'hydrodésulfuration sur le catalyseur β , à une température de 260°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 NI/l et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent issu de la première étape d'hydrodésulfuration est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous. L'effluent stripé constitue la charge F traitée dans la seconde étape d'hydrodésulfuration.

[0090] La charge F est ensuite traitée dans un deuxième étape d'hydrodésulfuration sur le catalyseur α , à une température de 280°C, sous une pression de 2 MPa, avec un rapport volumique hydrogène sur charge à traiter (H_2/HC) de 300 NI/l et une VVH de 4 h⁻¹. Après traitement, l'effluent issu de la seconde étape d'hydrodésulfuration est refroidi, l'hydrogène riche en H_2S est séparé de l'effluent liquide, et l'effluent est soumis à un traitement de stripage par injection d'un flux d'hydrogène afin d'éliminer les traces résiduelles d' H_2S dissous.

[0091] L'effluent de la deuxième étape d'hydrodésulfuration est ensuite séparé en deux coupes : une première coupe (coupe essence) avec un point final d'ébullition de 160°C et une seconde coupe avec un point initial de 160°C.

Tableau 4

| Références | 1 ^{ère} coupe 61°C-160°C | 2 nd coupe 160°C-269°C |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Mercaptans, ppm poids | 7 | 11 |
| Soufre total, ppm poids | 9 | 42 |
| Taux de désulfuration, % | 98,8 | 99,2 |
| Perte RON | 5,9 | Non applicable |

[0092] L'exemple 4 montre qu'il est possible, à partir d'un mélange d'hydrocarbures comprenant au moins une première coupe d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 61° et 160°C et dont la teneur en oléfines est de 42% poids et une seconde coupe d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition comprise entre 160° et 269°C dont la fraction ayant un point d'ébullition supérieur à 220°C est de 26,3%, d'obtenir deux coupes désulfurées dont la teneur en soufre sont respectivement inférieure à 10 ppm poids soufre pour la coupe désulfurée ayant une température d'ébullition comprise entre 61°C et 160°C et inférieure à 50 ppm poids en soufre pour la coupe désulfurée ayant une température d'ébullition comprise entre 160° et 269°C tout en limitant la perte d'indice de RON liée notamment à l'hydrogénéation d'une partie des oléfines présentes dans le mélange.

Revendications

1. Procédé de production concomitante de deux coupes d'hydrocarbures à basses teneurs en soufre à partir d'un mélange d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C et ayant une teneur en soufre total comprise entre 30 et 10000 ppm poids, ledit mélange d'hydrocarbures est constitué de :

- une première fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre la température d'ébullition initiale du mélange et 160°C et dont la teneur en oléfines est comprise entre 20 et 80% poids de ladite première coupe, la première fraction étant choisie parmi une coupe essence oléfinique issue d'une unité de craquage catalytique, de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction, la première fraction représentant entre 30 et 70 % poids du mélange, et
- une seconde fraction comprenant des hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 160°C et la température d'ébullition finale du mélange, ladite seconde fraction comprenant au moins 10% poids d'hydrocarbures ayant une gamme de températures d'ébullition comprise entre 220°C et la température d'ébullition finale du mélange, la seconde fraction étant une huile légère issue d'une unité de craquage catalytique,

le procédé comprenant les étapes suivantes:

- a) on traite dans un premier réacteur ledit mélange constitué de ladite première fraction et de ladite seconde fraction dans une première étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support, la teneur en métal(ux) du groupe VIII étant comprise entre 1,5 et 9% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII et la teneur en métal(ux) du groupe VIB étant comprise entre 4 et 40% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, le rapport molaire métal(ux) du groupe VIII sur métal(ux) du groupe VIB dans le catalyseur sous forme oxyde est compris entre 0,1 et 0,8, la première étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 1 et 10 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange d'hydrocarbures) compris entre 50 et 500 NLitre/litre;
- b) on élimine le sulfure d'hydrogène de l'effluent partiellement désulfuré issu de l'étape a);
- c) on traite dans un second réacteur le mélange partiellement désulfuré issu de l'étape b) dans une seconde étape d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et un support, la teneur en métal(ux) du groupe VIII étant comprise entre 0,5 et 15% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIII et la teneur en métal(ux) du groupe VIB étant comprise entre 1,5 et 60% poids d'oxyde(s) de métal(ux) du groupe VIB, la seconde étape d'hydrodésulfuration étant réalisée à une température comprise entre 205 et 500°C, à une pression comprise entre 1

et 3 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 1 et 10 h⁻¹ et avec un ratio (volume d'hydrogène / volume de mélange) compris entre 50 et 500 Nlitre/litre, la température de la seconde étape d'hydrodésulfuration c) étant supérieure à celle de la première étape d'hydrodésulfuration a); et

d) on fractionne le mélange désulfuré issu de l'étape c) en au moins deux coupes d'hydrocarbures légère et lourde, la coupe d'hydrocarbures légère ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 35°C et 100°C et une température d'ébullition finale comprise entre 160°C et 220°C et dont la teneur en soufre total est inférieure à 50 ppm poids et la coupe d'hydrocarbures lourde ayant une température d'ébullition initiale comprise entre 160°C et 220°C et une température d'ébullition finale comprise entre 260°C et 340°C.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend du phosphore.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape c) comprend un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le catalyseur de l'étape c) comprend en outre du phosphore.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la première fraction d'hydrocarbures est une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la première fraction d'hydrocarbures est une coupe d'hydrocarbures C6+ obtenue par distillation d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel avant l'étape de distillation la coupe essence a subi une étape d'hydrogénéation sélective des dioléfines présentes dans ladite coupe essence.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température de l'étape c) est supérieure d'au moins 5°C à la température de l'étape a).

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température de l'étape c) est supérieure d'au moins 10°C à la température de l'étape a).

11. Procédé selon les revendications 6 et 8, dans lequel avant l'étape a) on effectue une étape de mélange des première et seconde coupes d'hydrocarbures en amont du réacteur de la première étape d'hydrodésulfuration.

12. Procédé selon les revendications 6 et 8, dans lequel on effectue un mélange des première et seconde coupes d'hydrocarbures dans le réacteur de la première étape d'hydrodésulfuration.

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen Produktion zweier Fraktionen von Kohlenwasserstoffen mit jeweils niedrigem Schwefelgehalt ausgehend von einer Kohlenwasserstoffmischung mit einer anfänglichen Siedetemperatur im Bereich von 35 °C bis 100 °C und einer Endsiedetemperatur im Bereich von 260 °C bis 340 °C und mit einem Gesamtschwefelgehalt im Bereich von 30 bis 10.000 ppm nach Gewicht, die Kohlenwasserstoffmischung besteht aus Folgendem:

- einer ersten Teilmenge, die Kohlenwasserstoffe mit einem Siedetemperaturbereich zwischen der anfänglichen Siedetemperatur der Mischung und 160 °C umfasst, wobei deren Gehalt an Olefinen um Bereich von 20 bis 80 Gewichts-% der ersten Teilmenge liegt, wobei die erste Teilmenge aus einer olefinischen Benzinfaktion ausgewählt ist, welche aus einer Einheit zum katalytischen Cracken, zum Dampfcracken, zum Verkoken, zum Visbreaking stammt, wobei die erste Teilmenge zwischen 30 und 70 Gewichts-% der Mischung ausmacht, und
- einer zweiten Teilmenge, die Kohlenwasserstoffe mit einem Siedetemperaturbereich zwischen 160 °C und der Endsiedetemperatur der Mischung umfasst, wobei die zweite Teilmenge mindestens 10 Gewichts-% an Kohlenwasserstoffen mit einem Siedetemperaturbereich zwischen 220 °C und der Endsiedetemperatur der Mischung umfasst, wobei es sich bei der zweiten Teilmenge um ein Leichtöl handelt, welches aus einer Einheit zum katalytischen Cracken stammt,

wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- 5 a) in einem ersten Reaktor wird die Mischung, welche aus der ersten Teilmenge und der zweiten Teilmenge besteht, in einem ersten Hydroentschwefelungsschritt in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators behandelt, welcher mindestens ein Metall der Gruppe VIII, mindestens ein Metall der Gruppe VIB und einen Träger umfasst, wobei der Gehalt an Metall(en) der Gruppe VIII im Bereich von 1,5 bis 9 Gewichts-% an Oxid(en) von Metall(en) der Gruppe VIII liegt und der Gehalt an Metall (en) der Gruppe VIB im Bereich von 4 bis 40 Gewichts-% an Oxid(en) von Metall(en) der Gruppe VIB liegt, das Molverhältnis von Metall(en) der Gruppe VIII zu Metall(en) der Gruppe VIB liegt im Katalysator in Oxidform im Bereich von 0,1 bis 0,8, wobei der erste Hydroentschwefelungsschritt bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 400 °C, bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 MPa, mit einer raumbezogenen Flüssigkeitsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 10 h⁻¹ und mit einem Verhältnis (Wasserstoffvolumen / Volumen an Kohlenwasserstoffmischung) im Bereich von 50 bis 500 Normliter/Liter durchgeführt wird;
- 10 b) der Schwefelwasserstoff aus dem teilweise entschwefelten Stoffstrom, welcher aus dem Schritt a) stammt, entfernt wird;
- 15 c) in einem zweiten Reaktor die teilweise entschwefelte Mischung, welche aus dem Schritt b) stammt, in einem zweiten Hydroentschwefelungsschritt in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators behandelt wird, welcher mindestens ein Element der Gruppe VIII, mindestens ein Element der Gruppe VIB und einen Träger umfasst, wobei der Gehalt an Metall(en) der Gruppe VIII im Bereich von 0,5 bis 15 Gewichts-% an Oxid(en) von Metall(en) der Gruppe VIII liegt und der Gehalt an Metall (en) der Gruppe VIB im Bereich von 1,5 bis 60 Gewichts-% an Oxid(en) von Metall(en) der Gruppe VIB liegt, wobei der zweite Hydroentschwefelungsschritt bei einer Temperatur im Bereich von 205 bis 500 °C, bei einem Druck im Bereich von 1 bis 3 MPa, mit einer raumbezogenen Flüssigkeitsgeschwindigkeit im Bereich von 1 bis 10 h⁻¹ und mit einem Verhältnis (Wasserstoffvolumen / Mischungsvolumen) im Bereich von 50 bis 500 Normliter/Liter durchgeführt wird, wobei die Temperatur des zweiten Hydroentschwefelungsschrittes c) höher als diejenige des ersten Hydroentschwefelungsschrittes a) ist; und
- 20 d) die entschwefelte Mischung, welche aus dem Schritt c)stammt, in mindestens zwei Kohlenwasserstofffraktionen nämlich leichter bzw. schwerer Art fraktioniert wird, wobei die leichte Kohlenwasserstofffraktion eine anfängliche Siedetemperatur im Bereich von 35 °C bis 100 °C und eine Endsiedetemperatur im Bereich von 160 °C bis 220 °C hat, wobei ihr Gesamtschwefelgehalt geringer als 50 ppm nach Gewicht ist, und die schwere Kohlenwasserstofffraktion eine anfängliche Siedetemperatur im Bereich von 160 bis 220 °C und eine Endsiedetemperatur im Bereich von 260 °C bis 340 °C hat.

- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator des Schrittes a) ein Metall der Gruppe VIII, welches aus Nickel und Kobalt ausgewählt ist, und ein Metall der Gruppe VIB umfasst, welches aus Molybdän und Wolfram ausgewählt ist.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Katalysator des Schrittes a) Phosphor umfasst.
- 40 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator des Schrittes c) ein Metall der Gruppe VIII, welches aus Nickel und Kobalt ausgewählt ist, und ein Metall der Gruppe VIB umfasst, welches aus Molybdän und Wolfram ausgewählt ist.
- 45 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Katalysator des Schrittes c) darüber hinaus Phosphor umfasst.
- 50 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der ersten Teilmenge an Kohlenwasserstoffen um eine Benzinfraktion handelt, welche aus einer Einheit zum katalytischen Cracken stammt.
- 55 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei es sich bei der ersten Teilmenge an Kohlenwasserstoffen um eine Kohlenwasserstofffraktion des Typs C₆⁺ handelt, die durch Destillation einer Benzinfraktion erhalten wurde, welche aus einer Einheit zum katalytischen Cracken stammt.
- 60 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Benzinfraktion vor dem Destillationsschritt einem Schritt der selektiven Hydrierung der Diolefine, welche in der Benzinfraktion vorlagen, unterzogen wurde.
- 65 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Temperatur des Schrittes c) um mindestens 5 °C höher als die Temperatur des Schrittes a) ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Temperatur des Schrittes c) um mindestens 10 °C höher als die Temperatur des Schrittes a) ist.
- 5 11. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 8, wobei im Vorfeld des Schrittes a) ein Schritt des Vermischens der ersten und der zweiten Kohlenwasserstofffraktion durchgeführt wird, bevor diese in den Reaktor des ersten Hydroentschwefelungsschrittes gelangen.
- 10 12. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 8, wobei das Vermischen der ersten und der zweiten Kohlenwasserstofffraktion in dem Reaktor des ersten Hydroentschwefelungsschrittes erfolgt.

Claims

- 15 1. Process for the concomitant production of two hydrocarbon cuts having low sulfur contents starting from a mixture of hydrocarbons having a starting boiling point of between 35°C and 100°C and a final boiling point of between 260°C and 340°C and having a total sulfur content of between 30 and 10 000 ppm by weight, said mixture of hydrocarbons consists of:
- 20 • a first fraction comprising hydrocarbons having a range of boiling points of between the initial boiling point of the mixture and 160°C and the content of olefins of which is between 20% and 80% by weight of said first cut, the first fraction being chosen from an olefinic petrol cut resulting from a catalytic cracking, steam cracking, coking or visbreaking unit, the first fraction representing between 30% and 70% by weight of the mixture, and
- 25 • a second fraction comprising hydrocarbons having a range of boiling points of between 160°C and the final boiling point of the mixture, said second fraction comprising at least 10% by weight of hydrocarbons having a range of boiling points of between 220°C and the final boiling point of the mixture, the second fraction being a light oil resulting from a catalytic cracking unit, the process comprising the following stages:
- 30 a) in a first reactor, said mixture consisting of said first fraction and of said second fraction is treated in a first hydrodesulfurization stage in the presence of hydrogen and of a catalyst comprising at least one metal from group VIII, at least one metal from group VIB and a support, the content of metal(s) from group VIII being of between 1.5% and 9% by weight of oxide(s) of metal(s) from group VIII and the content of metal(s) from group VIB being of between 4% and 40% by weight of oxide(s) of metal(s) from group VIB, the molar ratio of metal(s) from group VIII to metal(s) from group VIB in the catalyst in oxide form is between 0.1 and 0.8, the first hydrodesulfurization stage being carried out at a temperature of between 200°C and 400°C, at a pressure of between 1 and 10 MPa, with a liquid space velocity of between 0.1 and 10 h⁻¹ and with a volume of hydrogen/volume of mixture of hydrocarbons ratio of between 50 and 500 Slitre/litre;
- 35 b) the hydrogen sulfide is removed from the partially desulfurized effluent resulting from stage a);
- 40 c) in a second reactor, the partially desulfurized mixture resulting from stage b) is treated in a second hydrodesulfurization stage in the presence of hydrogen and of a catalyst comprising at least one element from group VIII, at least one element from group VIB and a support, the content of metal(s) from group VIII being of between 0.5% and 15% by weight of oxide(s) of metal(s) from group VIII and the content of metal(s) from group VIB being of between 1.5% and 60% by weight of oxide(s) of metal(s) from group VIB, the second hydrodesulfurization stage being carried out at a temperature of between 205°C and 500°C, at a pressure of between 1 and 3 MPa, with a liquid space velocity of between 1 and 10 h⁻¹ and with a volume of hydrogen/volume of mixture ratio of between 50 and 500 Slitre/litre, the temperature of the second hydrodesulfurization stage c) being greater than that of the first hydrodesulfurization stage a); and
- 45 d) the desulfurized mixture resulting from stage c) is fractionated into at least two light and heavy cuts of hydrocarbons, the light cut of hydrocarbons having an initial boiling point of between 35°C and 100°C and a final boiling point of between 160°C and 220°C and the total sulfur content of which is less than 50 ppm by weight and the heavy cut of hydrocarbons having an initial boiling point of between 160°C and 220°C and a final boiling point of between 260°C and 340°C.
- 50 2. Process according to Claim 1, in which the catalyst of stage a) comprises a metal from group VIII chosen from nickel and cobalt and a metal from group VIB chosen from molybdenum and tungsten.
- 55 3. Process according to Claim 2, in which the catalyst of stage a) comprises phosphorus.
4. Process according to one of the preceding claims, in which the catalyst of stage c) comprises a metal from group

VIII chosen from nickel and cobalt and a metal from group VIIB chosen from molybdenum and tungsten.

5. Process according to Claim 4, in which the catalyst of stage c) additionally comprises phosphorus.
6. Process according to one of the preceding claims, in which the first fraction of hydrocarbons is a petrol cut resulting from a catalytic cracking unit.
7. Process according to Claim 6, in which the first fraction of hydrocarbons is a cut of C₆⁺ hydrocarbons obtained by distillation of a petrol cut resulting from a catalytic cracking unit.
- 10 8. Process according to Claim 7, in which, before the distillation stage, the petrol cut was subjected to a stage of selective hydrogenation of the diolefins present in said petrol cut.
9. Process according to one of the preceding claims, in which the temperature of stage c) is greater by at least 5°C than the temperature of stage a).
- 15 10. Process according to one of the preceding claims, in which the temperature of stage c) is greater by at least 10°C than the temperature of stage a).
- 20 11. Process according to Claims 6 and 8, in which, before stage a), a stage of mixing the first and second cuts of hydrocarbons is carried out upstream of the reactor of the first hydrodesulfurization stage.
12. Process according to Claims 6 and 8, in which a mixing of the first and second cuts of hydrocarbons is carried out in the reactor of the first hydrodesulfurization stage.

25

30

35

40

45

50

55

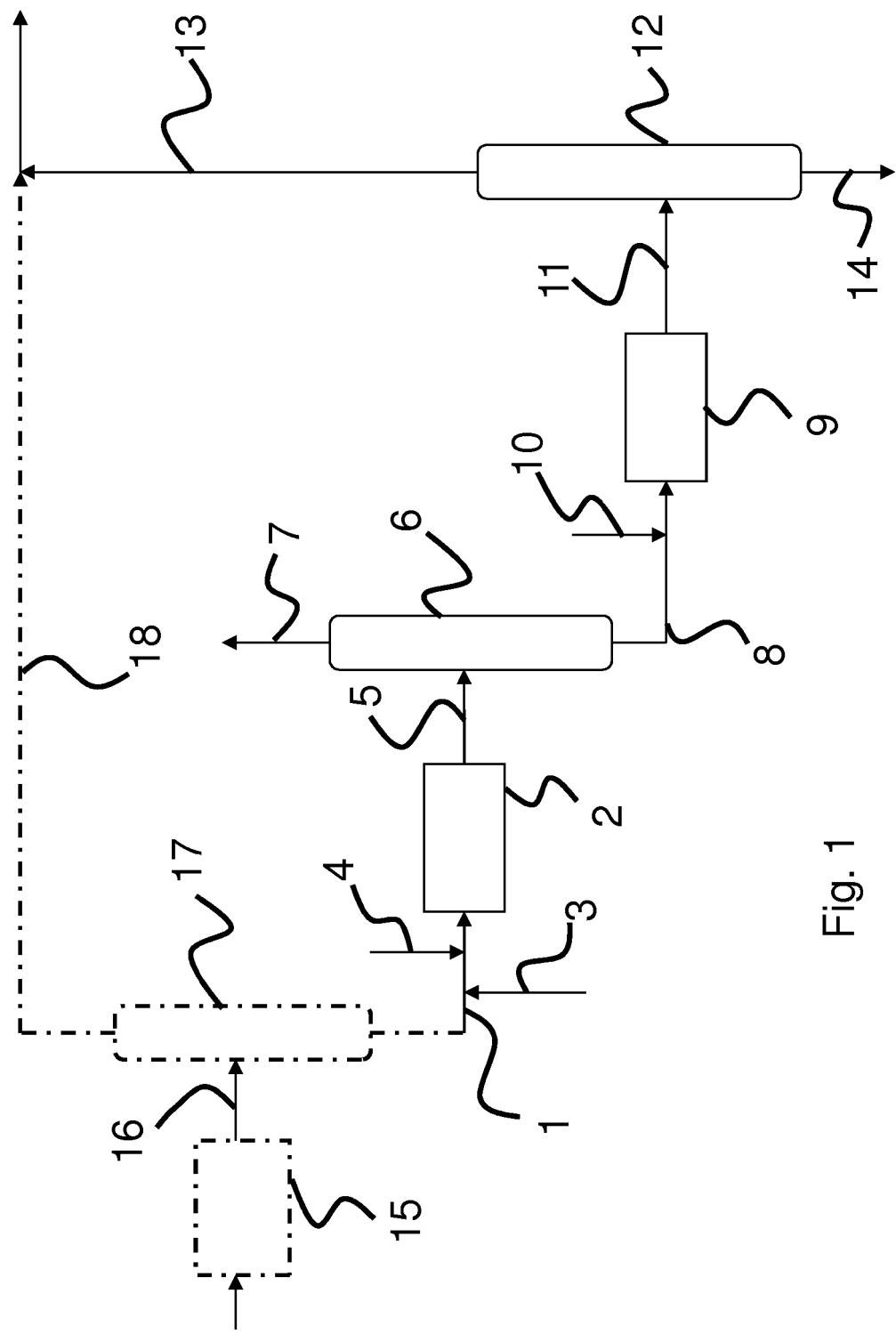


Fig. 1

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 902078 A [0009] [0010] [0011]
- US 20130087484 A [0012]
- FR 2837831 [0013]
- FR 2811328 [0015]
- FR 2988732 [0074]
- EP 2161076 A [0074]

Littérature non-brevet citée dans la description

- Handbook of Chemistry and Physics. 1995 [0042] [0057]