

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 090 006

②1 N° d'enregistrement national : **18 73237**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 10 G 45/08 (2019.01), B 01 J 38/50, 23/94, 23/882**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.12.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.06.20 Bulletin 20/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement public — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *DEVERS Elodie, GIRARD Etienne et LEFLAIVE Philibert.*

⑦3 Titulaire(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement public.*

⑦4 **Procédé(s) d'hydrodésulfuration de coupes essence oléfinique contenant du soufre mettant en œuvre un catalyseur réjuvé à un composé organique.**

⑤7 L'invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur réjuvé, ledit procédé d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse

volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur réjuvé étant issu d'un procédé d'hydrotraitement et comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

FR 3 090 006 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'hydrodésulfuration de coupes essence oléfinique contenant du soufre mettant en œuvre un catalyseur réjuvéné à un composé organique.

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence mettant en œuvre un catalyseur réjuvéné.

État de la technique

[0002] Le soufre est un élément naturellement présent dans le pétrole brut et est donc présent dans l'essence et le gazole s'il n'est pas retiré lors du raffinage. Or, le soufre dans l'essence nuit à l'efficacité des systèmes de réduction des émissions (pots catalytiques) et contribue à la pollution de l'air. Afin de lutter contre la pollution de l'environnement, l'ensemble des pays adoptent en conséquence progressivement des spécifications sévères en soufre, les spécifications étant par exemple 10 ppm (poids) de soufre dans les essences commerciales en Europe, Chine, Etats-Unis et au Japon. Le problème de réduction des teneurs en soufre se concentre essentiellement sur les essences obtenues par craquage, qu'il soit catalytique (FCC Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou non catalytique (cokéfaction, viscoréduction, vapocraquage), principaux précurseurs de soufre dans les pools essence.

[0003] Une solution, bien connue de l'homme du métier, pour réduire la teneur en soufre consiste à effectuer un hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des coupes hydrocarbonées (et notamment des essences de craquage catalytique) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur hétérogène. Cependant ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane si le catalyseur mis en œuvre n'est pas assez sélectif. Cette diminution de l'indice d'octane est notamment liée à l'hydrogénation des oléfines présentes dans ce type d'essence de manière concomitante à l'hydrodésulfuration.

[0004] Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, notamment ceux pour des charges de type gazole, l'hydrodésulfuration des essences doit donc permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents.

[0005] La voie la plus utilisée pour répondre à la double problématique mentionnée ci-dessus consiste à employer des procédés dont l'enchaînement des étapes unitaires permet à la fois de maximiser l'hydrodésulfuration tout en limitant l'hydrogénation des oléfines. Ainsi, 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 1 077 247 et EP 1 174 485.

[0006] L'obtention de la sélectivité de réaction recherchée (ratio entre hydrodésulfuration et hydrogénation des oléfines) peut donc être en partie due au choix du procédé mais dans tous les cas l'utilisation d'un système catalytique intrinsèquement sélectif est très souvent un facteur clé. D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des catalyseurs de type sulfure contenant un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt). Ainsi dans le brevet US 5 985 136, il est revendiqué qu'un catalyseur présentant une concentration de surface comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ gMoO₃/m² permet d'atteindre des sélectivités élevées en hydrodésulfuration (93 % d'hydrodésulfuration (HDS) contre 33 % d'hydrogénation des oléfines (HDO)). Par ailleurs, selon les brevets US 4 140 626 et US 4 774 220, il peut être avantageux d'ajouter un dopant (alcalin, alcalino-terreux) à la phase sulfure conventionnelle (CoMoS) dans le but de limiter l'hydrogénation des oléfines. On connaît également dans l'état de la technique les documents US 8 637 423 et EP 1 892 039 qui décrivent des catalyseurs d'hydrodésulfuration sélectifs.

[0007] Lors de son utilisation pour l'hydrotraitement d'une coupe pétrolière, un catalyseur d'hydrotraitement voit son activité diminuer en raison du dépôt de coke et/ou de composés soufrés ou contenant d'autres hétéroéléments. Au-delà d'une certaine période son remplacement est donc nécessaire. En particulier, la sévrisation des spécifications en soufre des carburants induit une augmentation de la fréquence de remplacement du catalyseur, ce qui conduit à une augmentation du coût associé au catalyseur et à une augmentation de la quantité de catalyseur usé.

[0008] Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (calcination douce) des catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens (gazole) ou de résidus usagés est un procédé économiquement et écologiquement intéressant car il permet d'utiliser à nouveau ces catalyseurs dans les unités industrielles plutôt que de les mettre en décharge ou de les recycler (récupération des métaux). Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les solides de départ. Ainsi, la demande de brevet US2011/0079542 indique qu'après régénération, un catalyseur d'hydrotraitement de distillats typique, disponible dans le commerce, peut avoir une réactivité d'environ 75% à environ 90% de l'activité du catalyseur frais correspondant.

[0009] Pour remédier à ce problème, ces catalyseurs régénérés sont généralement additivés par divers agents organiques (étape dite de « réjuvenation ») dans le domaine des distillats moyens. De nombreux brevets tels que par exemple, US 7 906 447, US 8 722 558, US 7 956 000, US 7 820 579 ou encore CN102463127 proposent ainsi différentes

méthodes pour procéder à la réjuvenation des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration de distillats moyens, qui ont des teneurs élevées en métaux comparativement aux catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences, connaissent un frittage important en cours d'usage et à la régénération. Ainsi, les traitements de réjuvenation se concentrent sur la dissolution et la redistribution des phases métalliques afin de récupérer une dispersion proche du catalyseur frais et donc une activité proche du catalyseur frais.

[0010] Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sélective d'essences présentent des problématiques de régénération différentes des catalyseurs d'hydrotraitements des gazoles, du fait notamment de la nécessité de maintenir le caractère sélectif du catalyseur vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des oléfines. En effet, une augmentation de la sélectivité est généralement plus recherchée qu'une augmentation ou le maintien de l'activité dans le domaine des essences. En ce qui concerne l'hydrodésulfuration sélective des essences, si la régénération classique est envisageable, l'homme du métier s'attend, compte-tenu de ce qui a été mis en évidence pour les catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens, que le catalyseur présente une activité significativement plus faible que celle du catalyseur frais et avec une sélectivité potentiellement diminuée, en raison des changements de structure de la phase active supportée sur le catalyseur lors de la régénération.

[0011] Un tel procédé de réjuvenation est décrit pour un catalyseur d'hydrodésulfuration sélective des essences de FCC utilisé dans le brevet CN105642312. Ce procédé complexe met en œuvre, outre un agent organique, un ou plusieurs additifs métalliques contenant au moins un élément choisi parmi Na, K, Mg, Ca, Cu et Zn; et un traitement thermique avec une atmosphère à la teneur en oxygène contrôlée.

[0012] Il existe donc encore aujourd'hui un vif intérêt chez les raffineurs pour des procédés d'hydrodésulfuration notamment de coupes essences qui présentent de bonnes performances catalytiques, notamment en termes d'activité catalytique en hydrodésulfuration et de sélectivité, permettant la mise en œuvre de catalyseurs issus de catalyseurs d'hydrotraitement usés.

Objets de l'invention

[0013] L'invention concerne donc un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur réjuvené, ledit procédé d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur réjuvené étant issu d'un procédé d'hydrotraitement et comprend au moins un métal du

groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

- [0014] Il a en effet été constaté que l'utilisation d'un catalyseur réjuvené à un composé organique dans un procédé d'hydrodésulfuration sélective des essences n'entraînait qu'une perte très faible d'activité par rapport à l'utilisation du même catalyseur frais et induisait de manière surprenante une amélioration de la sélectivité. Sans être lié à aucune théorie, il semble que les changements sur la phase active provoqués par la réjuvenation du catalyseur et induisant une meilleure sélectivité envers la réaction d'hydrodésulfuration des sites actifs permettent de compenser la réduction du nombre de ces sites et maintiennent ainsi l'activité du catalyseur.
- [0015] Selon une variante, le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.
- [0016] Selon une variante, le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, l'éthylène-glycol, l'acide éthylènediaminotétra-acétique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, un succinate de dialkyle C1-C4, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.
- [0017] Selon une variante, le catalyseur réjuvené a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 40 % poids d'oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur réjuvené et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0018] Selon une variante, le catalyseur réjuvené contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,3 et 10% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur réjuvené et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 0,7.

- [0019] Selon une variante, le catalyseur réjuvené se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m²/g, de préférence comprise entre 30 et 180 m²/g.
- [0020] Selon une variante, le support d'oxyde du catalyseur réjuvené est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- [0021] Selon une variante, le catalyseur réjuvené contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0022] Selon une variante, le catalyseur réjuvené contient du soufre résiduel à une teneur inférieure à 5% poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0023] Selon une variante, le catalyseur réjuvené est soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.
- [0024] Selon une variante, la coupe d'essence est une essence issue d'une unité de craquage catalytique.
- [0025] Selon une variante, le procédé est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur réjuvené dans le sens de la circulation de la charge contient au moins en partie un catalyseur frais et/ou un catalyseur régénéré.
- [0026] Selon une variante, le procédé est effectué dans au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur réjuvené alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un catalyseur régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvené et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.
- [0027] Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Description de l'invention

- [0028] L'invention concerne donc un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur réjuvené, ledit procédé d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur

réjuvéné étant issu d'un procédé d'hydrotraitement et comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

- [0029] Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention permet de transformer les composés organo-soufrés d'une coupe essence en sulfure d'hydrogène (H₂S) tout en limitant autant que possible l'hydrogénation des oléfines présentes dans ladite coupe.
- [0030] Charge à traiter
- [0031] Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence oléfinique contenant du soufre, telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation atmosphérique (essence issue d'une distillation directe (ou essence straight run selon la terminologie anglo-saxonne) ou de procédés de conversion (essence de cokéfaction ou de vapocraquage). La dite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.
- [0032] La charge est une coupe essence oléfinique contenant du soufre dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à 260°C, de préférence depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à 220°C, de manière plus préférée depuis les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à 220°C. Le procédé selon l'invention peut aussi traiter des charges ayant des points finaux inférieurs à ceux mentionnés précédemment, tel que par exemple une coupe C5-180°C.
- [0033] La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée par le FCC, de la présence ou non d'un prétraitement de la charge du FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.
- [0034] Par ailleurs les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de

mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à 120°C.

- [0035] Il est à noter que les composés soufrés présents dans l'essence peuvent également comprendre des composés soufrés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes, les alkylthiophènes ou des benzothiophènes. Ces composés hétérocycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés soufrés sont par conséquent éliminés par un hydrotraitement, qui conduit à leur transformation en hydrocarbures et en H₂S.
- [0036] De préférence, l'essence traitée par le procédé selon l'invention est une essence lourde (ou HCN pour Heavy Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère (LCN pour Light Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) et une essence lourde HCN. Le point de coupe de l'essence légère et de l'essence lourde est déterminé afin de limiter la teneur en soufre de l'essence légère et de permettre son utilisation dans le pool essence de préférence sans post traitement supplémentaire. De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.
- [0037] Le catalyseur réjuvéné
- [0038] Le catalyseur réjuvéné est issu d'un catalyseur au moins partiellement usé, lui-même issu d'un catalyseur frais, qui a été utilisé dans un procédé d'hydrotraitement pendant une certaine période de temps et qui présente une activité sensiblement inférieure au catalyseur frais ce qui nécessite son remplacement. Le catalyseur au moins partiellement usé est dans un premier temps régénéré, puis réjuvéné en ajoutant au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, puis séché.
- [0039] Le catalyseur réjuvéné peut être issu d'un hydrotraitement de n'importe quelle coupe pétrolière, telle qu'une coupe naphtha, kérosène, gazole, distillat sous vide ou résidu. On entend par hydrotraitement des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques (HDA). Il peut également être issu d'un hydrotraitement de biomasse ou de bio-huiles.
- [0040] De préférence, le catalyseur réjuvéné est issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous.
- [0041] Le catalyseur réjuvéné comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et un composé organique contenant de

l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre tel que décrit ci-après, et optionnellement du phosphore. Selon une autre variante, le catalyseur réjuvené ne comprend pas de phosphore.

- [0042] Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur réjuvené est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur réjuvené est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. La phase active du catalyseur réjuvené est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène et nickel-cobalt-molybdène et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène.
- [0043] La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur réjuvené, de préférence comprise entre 0,6 et 8% poids, de préférence comprise entre 2 et 7%, de manière très préférée comprise entre 2 et 6% poids et de manière encore plus préférée comprise entre 2,5 et 6% poids.
- [0044] La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 40 % poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur réjuvené, de préférence comprise entre 1 et 25 % poids, de manière très préférée comprise entre 2 et 18% poids.
- [0045] Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur réjuvené est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,2 et 0,6.
- [0046] En outre, le catalyseur réjuvené présente une densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes dudit métal par unité de surface du catalyseur réjuvené, qui est comprise entre 0,5 et 30 atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur réjuvené, de manière préférée comprise entre 2 et 25, et de manière encore plus préférée comprise entre 3 et 15. La densité en métal du groupe VIB, exprimée en nombre d'atomes de métal du groupe VIB par unité de surface du catalyseur réjuvené (nombre d'atomes de métal du groupe VIB par nm² de catalyseur réjuvené) est calculée par exemple à partir de la relation suivante :

[Chem.1]

$$d(\text{métal du groupe VIB}) = \frac{(X \times N_A)}{(100 \times 10^{18} \times S \times M_N)}$$

[0047] avec :

- X = % poids de métal du groupe VIB;
- N_A = Nombre d'Avogadro égal à 6,022.10²³;
- S = Surface spécifique du catalyseur (m²/g), mesurée selon la norme ASTM

D3663 ;

- M_M = Masse molaire du métal du groupe VIB (par exemple 95,94 g/mol pour le molybdène).

[0048] A titre d'exemple, si le catalyseur contient 20% poids d'oxyde de molybdène MoO_3 (soit 13,33% poids de Mo) et a une surface spécifique de 100 m^2/g , la densité $d(\text{Mo})$ est égale à :

[Chem.2]

$$d(\text{Mo}) = \frac{(13,33 \times N_A)}{(100 \times 10^{18} \times 100 \times 96)} = 8,4 \text{ atomes de Mo/nm}^2 \text{ de catalyseur}$$

[0049] Optionnellement, le catalyseur réjuvéné peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement comprise entre 0,3 et 10% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur réjuvéné, de préférence entre 0,5 et 5% poids, et de manière très préférée comprise entre 1 et 3% poids. Par ailleurs, le rapport molaire phosphore/ (métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,1 et 0,7, de préférence compris entre 0,2 et 0,6, lorsque le phosphore est présent.

[0050] Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans le catalyseur frais, au moins partiellement usé, régénéré ou réjuvéné sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité, de carbone, de soufre et/ou d'autres contaminants. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.

[0051] De manière préférée, le catalyseur réjuvéné se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 400 m^2/g , de préférence comprise entre 10 et 250 m^2/g , de préférence comprise entre 20 et 200 m^2/g , de manière très préférée comprise entre 30 et 180 m^2/g . La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, telle que décrite dans l'ouvrage *Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999*, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

[0052] Le volume poreux du catalyseur réjuvéné est généralement compris entre 0,4 cm^3/g et 1,3 cm^3/g , de préférence compris entre 0,6 cm^3/g et 1,1 cm^3/g . Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans le même ouvrage.

[0053] La densité de remplissage tassée (DRT) du catalyseur réjuvéné est généralement comprise entre 0,4 et 0,7 g/mL, de préférence comprise entre 0,45 et 0,69 g/mL. La mesure de DRT consiste à introduire le catalyseur dans une éprouvette dont on a préalablement déterminé le volume puis, par vibration, à le tasser jusqu'à obtenir un

volume constant. La masse volumique apparente du produit tassé est calculée en comparant la masse introduite et le volume occupé après tassement.

- [0054] Le catalyseur peut se trouver sous forme d'extrudés de petit diamètre, cylindriques ou multilobés (trilobes, quadrilobes,...), ou de sphères.
- [0055] Le support d'oxyde du catalyseur réjuvené est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par la silice, la famille des alumines de transition et les silices alumine, de manière très préférée, le support est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids, de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il est de préférence constitué uniquement d'une alumine de transition. De manière préférée, le support du catalyseur est une alumine de transition « haute température », c'est-à-dire qui contient des alumines de phase thêta, delta, kappa ou alpha, seules ou en mélange et une quantité inférieure à 20% d'alumine de phase gamma, chi ou êta.
- [0056] Le catalyseur réjuvené contient également des contaminants issus de la charge tels que du carbone, du soufre et d'autres contaminants tels que le silicium, l'arsenic et le chlore.
- [0057] Le catalyseur réjuvené contient du carbone résiduel à une teneur de préférence inférieure à 2 % pds, de préférence comprise entre 0,1% et 1,9% poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené, préférentiellement comprise entre 0,1% et 1,5% poids et de manière particulièrement préférée entre 0,1% et 1,0% poids. Le catalyseur réjuvené peut aussi ne pas contenir de carbone résiduel.
- [0058] On notera que le terme "carbone résiduel" dans la présente demande signifie du carbone (coke) restant dans le catalyseur réjuvené qui était déjà présent après régénération du catalyseur au moins partiellement utilisé. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur régénéré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0059] Le catalyseur réjuvené contient du soufre résiduel (avant la sulfuration optionnelle) à une teneur inférieure à 5% poids, de préférence comprise entre 0,1% et 4,9% poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené, préférentiellement comprise entre 0,1% et 2,0% poids et de manière particulièrement préférée entre 0,2% et 0,8 % poids. Le catalyseur réjuvené peut aussi ne pas contenir de soufre résiduel.
- [0060] Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur réjuvené est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0061] Optionnellement, le catalyseur réjuvené peut présenter en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée par le catalyseur frais dont il est originaire tels

que le silicium, l'arsenic ou le chlore.

- [0062] De préférence, la teneur en silicium (autre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1 % poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0063] De préférence, la teneur en arsenic est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0064] De préférence, la teneur en chlore est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.
- [0065] Le catalyseur réjuvené contient également un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.
- [0066] Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovéralique, un succinate de dialcyle C1-C4, et plus particulièrement le succinate de diméthyle, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le carbonate de propylène, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, le 2-furoate de méthyle, l'alcool furfurylique (aussi connu sous le nom furfuranol), l'acétate de furfuryle, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, et

la 5-méthyl-2(3H)-furanone.

[0067] Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

[0068] Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la bicine, la tricine, le cyanoacétate de 2-méthoxyéthyle, la 1-éthyl-2-pyrrolidinone, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 1-méthyl-2-pipéridinone, la 1-acétyl-2-azépanone, la 1-vinyl-2-azépanone et l'acide 4-aminobutanoïque.

[0069] Le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction thiol, thioéther, sulfone ou sulfoxyde. A titre d'exemple, le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, le 2,2'-thiodiéthanol, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, un dérivé sulfoné d'un benzothiophène ou un dérivé sulfoxydé d'un benzothiophène, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle et le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle.

[0070] De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, de manière préférée il est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le succinate de diméthyle, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovallérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde

(aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.

[0071] La teneur en composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sur le catalyseur réjuvené est comprise entre 1 et 30 % poids, de préférence entre 1,5 et 25% poids, et de manière plus préférée entre 2 et 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvené.

[0072] Procédé de préparation du catalyseur réjuvené

[0073] Le catalyseur réjuvené est issu d'un catalyseur au moins partiellement utilisé, lui-même issu d'un catalyseur frais. Plus particulièrement, le catalyseur réjuvené est préparé à partir d'un catalyseur au moins partiellement utilisé issu d'un procédé d'hydrotraitement et de préférence issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre. Le catalyseur au moins partiellement utilisé comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore, ledit procédé de réjuvenation comprenant les étapes suivantes :

a) on régénère le catalyseur au moins partiellement utilisé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré,

b) on met en contact au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avec le catalyseur régénéré,

c) on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, sans calcination ultérieure, de manière à obtenir un catalyseur réjuvené.

[0074] Il est important de souligner que le catalyseur réjuvené lors de son procédé de préparation ne subit pas de calcination après l'introduction du composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre afin de préserver au moins en partie le composé organique dans le catalyseur. On entend ici par calcination un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C.

[0075] De plus, lors de l'étape b) on n'effectue aucun ajout d'un composé d'un métal du groupe VIB ou d'un composé d'un métal du groupe VIII ou encore de phosphore sur le catalyseur régénéré.

[0076] La préparation du catalyseur frais est connue et comprend généralement une étape

d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB et éventuellement du phosphore et/ou d'un composé organique sur le support d'oxyde, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant son utilisation dans un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre, le catalyseur frais est généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active telle que décrite ci-dessous.

[0077] Selon une variante de l'invention, le catalyseur frais n'a pas subi de calcination lors de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné n'a pas été soumis à une étape de traitement thermique à une température supérieure à 200°C sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non.

[0078] Selon une autre variante de l'invention, préférée, le catalyseur frais a subi une étape de calcination lors de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné a été soumis à une étape de traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre 15 minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non. En effet, il a été remarqué qu'un catalyseur réjuvené issu d'un catalyseur frais ayant subi une étape de calcination lors de sa préparation montre une baisse d'activité moins prononcée qu'un catalyseur réjuvené issu d'un catalyseur frais n'ayant pas subi d'étape de calcination lors de sa préparation.

[0079] La préparation du catalyseur réjuvené comprend une étape a) d'élimination du coke et du soufre (étape de régénération). En effet, selon l'étape a), on régénère le catalyseur au moins partiellement usé dans un flux de gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 550°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré.

[0080] Même si cela est possible, la régénération n'est de préférence pas réalisée en conservant le catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrotraitement (régénération in-situ). De préférence, le catalyseur au moins partiellement usé est donc extrait du réacteur et envoyé dans une installation de régénération afin d'effectuer la régénération dans ladite installation (régénération ex-situ).

[0081] L'étape a) de régénération est de préférence précédée d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence comprise entre 300°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en termes de débit par unité de volume du catalyseur est de 5 à 150 NL.L⁻¹.h⁻¹ pendant 3 à 7 heures.

[0082] En variante, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par

traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.

- [0083] L'étape de déshuilage permet d'éliminer les hydrocarbures solubles et donc de libérer la porosité du catalyseur au moins partiellement usé nécessaire pour la réjuvenation.
- [0084] L'étape a) de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau est généralement comprise entre 0 et 50% poids. Le débit de gaz en termes de débit par unité de volume du catalyseur au moins partiellement usé est de préférence de 20 à 2000 NL.L⁻¹.h⁻¹, plus préférablement de 30 à 1000 NL.L⁻¹.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 NL.L⁻¹.h⁻¹. La durée de la régénération est de préférence de 2 heures ou plus, plus préférablement de 2,5 heures ou plus, et de manière particulièrement préférée de 3 heures ou plus. La régénération du catalyseur au moins partiellement usé est généralement réalisée à une température comprise entre 350°C et 550°C, de préférence comprise entre 360 et 500°C.
- [0085] Après l'étape de régénération, le catalyseur régénéré et destiné à être utilisé dans le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est soumis à une étape de réjuvenation b) selon laquelle on met en contact au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre tel que décrit ci-dessus avec le catalyseur régénéré. La fonction des composés organiques est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés.
- [0086] Dans ce cas, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB déjà présent dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,01 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 à 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 2 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1,5 mol/mol.
- [0087] Lorsque plusieurs composés organiques sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des composés organiques présents.
- [0088] L'étape b) de mise en contact dudit catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre peut être réalisée soit par imprégnation en slurry, soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'Homme du métier.
- [0089] L'imprégnation à l'équilibre (ou en excès), consiste à immerger le support ou le catalyseur dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support ou du catalyseur en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support ou catalyseur. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support ou catalyseur. La maîtrise de la quantité d'éléments déposés est assurée par la mesure préalable d'une isotherme d'adsorption qui relie la concentration des éléments à déposer contenus dans la solution à la quantité des éléments déposés sur le solide en équilibre avec cette

solution.

- [0090] L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec permet de déposer sur un support ou catalyseur donné l'intégralité des additifs contenus dans la solution d'imprégnation.
- [0091] L'étape b) peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnation en excès de solution ou de préférence par une ou plusieurs imprégnation à sec et de manière très préférée par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur au moins partiellement usé, à l'aide de la solution d'imprégnation.
- [0092] Ledit composé organique est préférentiellement imprégné sur ledit catalyseur après solubilisation en solution aqueuse.
- [0093] De préférence, la solution d'imprégnation est constitué du solvant et du ou des composé(s) organiques.
- [0094] Aucun ajout de composé de métal du groupe VIB et/ou de métal du groupe VIII et/ou du phosphore n'est effectué lors de l'étape b) de mise en contact dudit catalyseur régénéré avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
- [0095] La solution d'imprégnation peut comprendre tout solvant polaire connu de l'homme du métier. Ledit solvant polaire utilisé est avantageusement choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol, pris seuls ou en mélange. Ledit solvant polaire peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le sulfolane, pris seul ou en mélange. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire. Une liste des solvants polaires usuels ainsi que leur constante diélectrique peut être trouvée dans le livre « Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry » C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474. De manière très préférée, le solvant utilisé est l'eau ou l'éthanol, et de manière particulièrement préférée, le solvant est l'eau. Dans un mode de réalisation possible, le solvant peut être absent dans la solution d'imprégnation.
- [0096] Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse murer le support imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de se disperser de manière homogène au sein du support.
- [0097] Toute étape de maturation est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.
- [0098] Après l'étape de réjuvenation, le catalyseur réjuvené est soumis à une étape de

séchage à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C.

- [0099] L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 15 heures, de préférence entre 30 minutes et 12 heures.
- [0100] Selon une première variante, le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 poids % du composé organique introduit lors d'une étape d'imprégnation, de préférence cette quantité est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur réjuvené.
- [0101] A l'issue de l'étape de séchage, on obtient alors un catalyseur réjuvené, qui sera soumis à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en œuvre ultérieure en procédé d'hydrodésulfuration d'essences.
- [0102] Avant la mise en contact avec la charge à traiter dans le procédé d'hydrodésulfuration d'essences selon l'invention, le catalyseur réjuvené subit généralement une étape de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d' H_2S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS_2 et le Co_9S_8 . La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l' H_2S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H_2S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMDS) sont des précurseurs d' H_2S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. Le soufre peut aussi provenir de la charge. La température est ajustée afin que l' H_2S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur du procédé selon l'invention à des températures comprises entre 200°C et 600°C, et plus préférentiellement entre 300°C et 500°C.
- [0103] Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention consiste à mettre en contact la coupe essence oléfinique contenant du soufre avec le catalyseur réjuvené et de l'hydrogène dans les conditions suivantes:

- une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C
- à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa
- une vitesse volumique horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence comprise entre 2 et 6 h⁻¹
- un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, de préférence compris entre 150 et 400 NL/L.

- [0104] Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné. Il peut également être effectué en présence d'un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou d'un catalyseur régénéré.
- [0105] Lorsque que le catalyseur frais ou régénéré est présent, il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique tel que décrits ci-dessus.
- [0106] La phase active et le support du catalyseur frais ou régénéré peuvent être identiques ou non à la phase active et au support du catalyseur réjuvéné.
- [0107] La phase active et le support du catalyseur frais peuvent être identiques ou non à la phase active et au support du catalyseur régénéré.
- [0108] Lorsque le procédé d'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou régénéré, il peut être réalisé dans un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques.
- [0109] Dans ce cas, et selon une première variante, un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou régénéré peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné dans le sens de la circulation de la charge.
- [0110] Dans ce cas, et selon une deuxième variante, un lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur frais ou régénéré dans le sens de la circulation de la charge.
- [0111] Dans ce cas, et selon une troisième variante, un lit catalytique peut contenir un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais et/ou d'un catalyseur réjuvéné.
- [0112] Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus. Elles sont généralement identiques dans les différents lits catalytiques à l'exception de la température qui augmente généralement dans un lit catalytique suite à l'exothermie des réactions d'hydrodésulfuration.
- [0113] Lorsque le procédé d'hydrodésulfuration est effectué en présence d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais ou régénéré en plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, un réacteur peut comprendre un catalyseur réjuvéné

alors qu'un autre réacteur peut comprendre un catalyseur frais ou régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre. On peut prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration. Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus et peuvent être identiques ou non dans les différents réacteurs.

[0114] Hydrogénation sélective (étape optionnelle)

[0115] Selon une variante, la coupe d'essence est soumise à une étape d'hydrogénation sélective avant le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention.

[0116] De préférence, l'essence traitée par le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention est une essence lourde issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère et une essence lourde.

[0117] De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation.

[0118] Ladite coupe FRCN est préalablement traitée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de manière à hydrogéner au moins partiellement les dioléfines et réaliser une réaction d'alourdissement d'une partie des composés mercaptans (RSH) présents dans la charge en thioéthers, par réaction avec des oléfines.

[0119] A cette fin, la coupe large FRCN est envoyée dans un réacteur catalytique d'hydrogénation sélective contenant au moins un lit fixe ou mobile de catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans. La réaction d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans s'effectue préférentiellement sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un élément du groupe VIII et éventuellement au moins un élément du groupe VIB et un support d'oxyde. 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, lorsqu'il est présent, est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

[0120] Le support d'oxyde du catalyseur est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine de haute pureté. Selon un mode de réalisation préféré le catalyseur d'hydrogénation sélective contient du nickel à une teneur en poids d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 1 et 12%, et du molybdène à une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO₃) comprise entre 6% et 18% et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 0,3 et 2,5, les métaux étant déposés sur un

support constitué d'alumine et dont le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 50%.

[0121] Lors de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective, l'essence est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C, et de préférence entre 80°C et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (L/L.h). La pression est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 4 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 2 MPa. L'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est typiquement réalisée avec un rapport H₂/charge essence compris entre 2 et 100 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge, de manière préférée entre 3 et 30 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge.

[0122] Exemples

[0123] Exemple 1 – Préparation d'un catalyseur régénéré A (comparatif)

[0124] Le support du catalyseur frais est une alumine de transition de surface spécifique 140 m²/g et de volume poreux 1,0 cm³/g. Le catalyseur frais est préparé par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène et cobalt sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le support, le catalyseur est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures.

[0125] Le catalyseur frais obtenu après calcination a une teneur de 7,4% poids en molybdène (équivalent MoO₃) et 2,0% poids de cobalt (équivalent CoO). Ce catalyseur présente un rapport atomique Co/Mo de 0,52.

[0126] Le catalyseur frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 270°C pendant 900 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4 % poids de soufre sous forme de DMDS (diméthylsulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

[Tableaux1]

S ppm	392
Aromatiques % poids	41,3
Paraffines % poids	27,2
Naphténiques % poids	11,0
Oléfines % poids	20,5
T5 °C	62
T95 °C	225

- [0127] Le catalyseur utilisé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus. Le catalyseur utilisé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C.
- [0128] La régénération du catalyseur utilisé/lavé est ensuite réalisée en four tubulaire sous air sec à 450°C pendant 2 heures et on obtient le catalyseur régénéré A. La teneur résiduelle en carbone du catalyseur A est nulle.
- [0129] Exemple 2 – Préparation d'un catalyseur régénéré B (comparatif)
- [0130] Le support du catalyseur B est une alumine de transition de surface spécifique 205 m²/g et de volume poreux 0,8 cm³/g. Le catalyseur frais est préparé par imprégnation à sec du support par une solution aqueuse d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de cobalt et d'acide orthophosphorique, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support. La concentration des précurseurs de métaux en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir le pourcentage pondéral désiré en molybdène, cobalt et phosphore sur le catalyseur final. Après imprégnation à sec sur le support, le catalyseur est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures.
- [0131] Le catalyseur frais obtenu après calcination a une teneur de 15,2% poids en molybdène (équivalent MoO₃), 2,9% poids de cobalt (équivalent CoO) et 2,5% de phosphore (équivalent P₂O₅). Ce catalyseur présente un rapport atomique Co/Mo de 0,37 et un rapport atomique P/Mo de 0,33.
- [0132] Le catalyseur frais est utilisé pour désulfurer une essence de craquage catalytique

(FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1. La réaction est effectuée à 270°C pendant 900 heures en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée. Le catalyseur est préalablement traité à 350°C par une charge contenant 4 % poids de soufre sous forme de DMDS (diméthyldisulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur pilote isotherme.

- [0133] Le catalyseur usé est prélevé dans le réacteur à l'issue de l'hydrodésulfuration d'une essence de craquage catalytique (FCC) décrite ci-dessus. Le catalyseur usé est ensuite lavé au toluène en Soxhlet pendant 7 heures à 250°C (désuilage).
- [0134] La régénération du catalyseur usé/lavé est ensuite réalisée en four tubulaire sous air sec à 450°C pendant 2 heures et on obtient le catalyseur régénéré B. La teneur résiduelle en carbone du catalyseur régénéré B est 0,3% poids.
- [0135] Exemple 3 – Préparation de catalyseurs réjuvenés A1 et A2 par ajout d'acide citrique (selon l'invention)
- [0136] Le catalyseur A1 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur régénéré A par une solution aqueuse d'acide citrique, le volume de la solution étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur A. La concentration en acide citrique en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir un rapport molaire acide citrique sur molybdène déjà présent sur le catalyseur régénéré A de 0,2 mol/mol. Après imprégnation à sec sur le catalyseur régénéré A, le catalyseur A1 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 90°C pendant 12 heures
- [0137] Le catalyseur A2 est obtenu de manière similaire, mais en utilisant une solution aqueuse d'acide citrique dont la concentration est ajustée de manière à obtenir un rapport molaire acide citrique sur molybdène déjà présent sur le catalyseur régénéré A de 1.
- [0138] Exemple 4 – Préparation d'un catalyseur réjuvené A3 par ajout d'acide ascorbique (selon l'invention)
- [0139] Le catalyseur A3 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur régénéré A par une solution aqueuse d'acide ascorbique, le volume de la solution étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur régénéré A. La concentration en acide ascorbique en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir un rapport molaire acide ascorbique sur molybdène déjà présent sur le catalyseur régénéré A de 0,8 mol/mol. Après imprégnation à sec sur le catalyseur régénéré A, le catalyseur A3 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 120°C pendant 12 heures.
- [0140] Exemple 5 – Préparation d'un catalyseur réjuvené A4 par ajout de triéthylène glycol

(selon l'invention)

[0141] Le catalyseur A4 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur régénéré A par une solution aqueuse de triéthylène glycol, le volume de la solution étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur régénéré A. La concentration en triéthylène glycol en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir un rapport molaire triéthylène glycol sur molybdène déjà présent sur le catalyseur régénéré A de 0,6 mol/mol. Après imprégnation à sec sur le catalyseur régénéré A, le catalyseur A4 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 160°C pendant 12 heures.

[0142] Exemple 6 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné A5 par ajouts d'acide citrique et d'urée (selon l'invention)

[0143] Le catalyseur A5 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur régénéré A par une solution aqueuse d'acide citrique et d'urée, le volume de la solution étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur régénéré A. Les concentrations en acide citrique et en urée en solution aqueuse sont ajustées de manière à obtenir un rapport respectif des moles d'acide citrique et d'urée sur moles de molybdène déjà présentes sur le catalyseur régénéré A de 0,3 et 1,5. Après imprégnation à sec sur le catalyseur régénéré A, le catalyseur A5 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 110°C pendant 12 heures.

[0144] Exemple 7 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné B1 par ajout de diéthanolamine (selon l'invention)

[0145] Le catalyseur B1 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur régénéré B par une solution aqueuse de diéthanolamine, le volume de la solution étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur régénéré B. La concentration en diéthanolamine en solution aqueuse est ajustée de manière à obtenir un rapport molaire diéthanolamine sur molybdène déjà présent sur le catalyseur régénéré A de 2,1 mol/mol. Après imprégnation à sec sur le catalyseur régénéré B, le catalyseur B1 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 110°C pendant 12 heures.

[0146] Exemple 8 – Préparation d'un catalyseur réjuvéné B2 par ajouts d'acide citrique et d'acide γ -cétovalérique (selon l'invention)

[0147] Le catalyseur B2 est préparé par imprégnation à sec du catalyseur régénéré B par une solution aqueuse d'acide citrique et d'acide γ -cétovalérique, le volume de la solution étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse du catalyseur régénéré B. Les concentrations en acide citrique et en acide γ -cétovalérique en solution aqueuse sont ajustées de manière à obtenir un rapport respectif des moles d'acide citrique et d'acide γ -cétovalérique sur moles de molybdène déjà présentes sur le catalyseur régénéré A de

0,5 et 0,8. Après imprégnation à sec sur le catalyseur régénéré B, le catalyseur B2 est laissé à maturer pendant 1h30 en enceinte saturée en eau, séché sous air en étuve à 110°C pendant 12 heures.

- [0148] Exemple 9 – Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs A, A1, A2, A3, A4, et A5
- [0149] Une charge modèle représentative d'une essence de craquage catalytique (FCC) contenant 10% poids de 2,3-diméthylbut-2-ène et 0,33% poids de 3-méthylthiophène (soit 1000 ppm pds de soufre dans la charge) est utilisée pour l'évaluation des performances catalytiques des différents catalyseurs. Le solvant utilisé est l'heptane.
- [0150] La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est opérée dans un réacteur à lit fixe traversé sous une pression totale de 1,5 MPa, à 210°C, à VVH = 6 h⁻¹ (VVH = débit volumique de charge/volume de catalyseur), et un rapport volumique H₂/charge de 300 NI/l, en présence de 4 mL de catalyseur. Au préalable à la réaction d'HDS, le catalyseur est sulfuré in-situ à 350°C pendant 2 heures sous un flux d'hydrogène contenant 15% mol d'H₂S à pression atmosphérique.
- [0151] Chacun des catalyseurs est placé successivement dans ledit réacteur. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse de façon à observer la disparition des réactifs et la formation des produits.
- [0152] Les performances catalytiques des catalyseurs sont évaluées en termes d'activité catalytique et de la sélectivité. L'activité en hydrodésulfuration (HDS) est exprimée à partir de la constante de vitesse pour la réaction d'HDS du 3-méthylthiophène (kHDS), normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport au composé soufré. L'activité en hydrogénation des oléfines (HydO) est exprimée à partir de la constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène, normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'oléfine.
- [0153] La sélectivité du catalyseur est exprimée par le rapport normalisé des constantes de vitesse kHDS/kHydO. Le rapport kHDS/kHydO sera d'autant plus élevé que le catalyseur sera plus sélectif. Les valeurs obtenues sont normalisées en prenant le catalyseur A comme référence (activité HDS relative et sélectivité relative égale à 100). Les performances sont donc l'activité HDS relative et la sélectivité relative.

[Tableaux2]

Catalyseurs	Activité HDS relative	Sélectivité relative
A (comparatif)	100	100
A1 (selon l'invention)	109	106
A2 (selon l'invention)	115	108
A3 (selon l'invention)	112	116
A4 (selon l'invention)	120	110
A5 (selon l'invention)	122	113

[0154] Les catalyseurs réjuvenés A1, A2, A3, A4 et A5 présentent des activités et des sélectivités améliorées en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation des oléfines supérieures à celle du catalyseur comparatif A (régénéré).

[0155] Cette amélioration de sélectivité des catalyseurs est particulièrement intéressante dans le cas d'une mise en œuvre dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence contenant des oléfines pour lequel on cherche à limiter autant que possible la perte d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.

[0156] Exemple 10 – Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs B, B1 et B2

[0157] Les catalyseurs B (comparatif), B1 et B2 (selon l'invention) sont testées dans les conditions décrites dans l'exemple 9 ci-dessus.

[Tableaux3]

Catalyseurs	Activité HDS relative	Sélectivité relative
B (comparatif)	100	100
B1 (selon l'invention)	112	111
B2 (selon l'invention)	119	115

[0158] Les catalyseurs réjuvenés B1 et B2 présentent des activités et des sélectivités améliorées en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation des oléfines supérieures à celle du catalyseur comparatif B (régénéré).

[0159] Cette amélioration de sélectivité des catalyseurs est particulièrement intéressante dans le cas d'une mise en œuvre dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence contenant des oléfines pour lequel on cherche à limiter autant que possible la perte d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur réjuvené, ledit procédé d'hydrodésulfuration étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur réjuvené étant issu d'un procédé d'hydrotraitement et comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, un support d'oxyde et au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylène-diaminetétra-acétique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, un succinate de dialkyle C1-C4, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la

5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.

- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvéné a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 1 et 40 % poids d'oxyde dudit métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur réjuvéné et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde dudit métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur réjuvéné.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvéné contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,3 et 10% poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur réjuvéné et le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) dans le catalyseur régénéré est compris entre 0,1 et 0,7.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvéné se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m^2/g , de préférence comprise entre 30 et 180 m^2/g .
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support d'oxyde du catalyseur réjuvéné est choisi parmi les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans le catalyseur réjuvéné contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvéné.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans le catalyseur réjuvéné contient du soufre résiduel à une teneur inférieure à 5% poids par rapport au poids total du catalyseur réjuvéné.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvéné est issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur réjuvéné est soumis à une étape de sulfuration avant ou pendant le procédé d'hydrodésulfuration.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe d'essence est une essence issue d'une unité de craquage catalytique.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel est effectué dans un lit catalytique d'un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs

lits catalytiques, au moins un autre lit catalytique en amont ou en aval du lit catalytique contenant le catalyseur réjuvéné dans le sens de la circulation de la charge contient au moins en partie un catalyseur frais et/ou un catalyseur régénéré.

[Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel est effectué dans au moins deux réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, au moins un des réacteurs contient un catalyseur réjuvéné alors qu'un autre réacteur contient un catalyseur frais ou un catalyseur régénéré, ou un mélange d'un catalyseur réjuvéné et d'un catalyseur frais et/ou régénéré, et ceci dans n'importe quel ordre, avec ou sans élimination d'au moins une partie de l' H_2S de l'effluent issu du premier réacteur avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 862028
 FR 1873237

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2007/084471 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; TIMMLER SVEN JOHAN [NL]; WU JASON [US]) 26 juillet 2007 (2007-07-26) * alinéas [0001], [0002], [0021], [0034], [0045], [0048], [0049], [0053]; revendications 3-6,13,15,18,19 * -----	1-14	C10G45/08 B01J38/50 B01J23/94 B01J23/882 B01J21/00
X	WO 2017/167522 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 5 octobre 2017 (2017-10-05) * page 1, ligne 27 - page 2, ligne 5; revendications 1,3,4,6,7 * * page 8, ligne 5 - ligne 6 * * page 8, ligne 19 - ligne 23 * * page 14, ligne 3 - ligne 18 * * page 24, ligne 14 - page 25, ligne 7 * * page 26, ligne 3 - ligne 12 * * page 30, ligne 8 - ligne 12 * * page 30, ligne 22 - ligne 27 * -----	1-14	
X	EP 3 315 195 A1 (REPSOL SA [ES]) 2 mai 2018 (2018-05-02) * alinéas [0026], [0039], [0040], [0059], [0063], [0070]; revendications 1-4,10 * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G
X	US 2005/159295 A1 (GINESTRA JOSIANE M [US] ET AL) 21 juillet 2005 (2005-07-21) * alinéas [0012], [0014], [0016] - [0018], [0022] - [0024], [0073]; revendications 4,12 * ----- -/--	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 septembre 2019		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 862028
FR 1873237

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2005/035691 A1 (ALBEMARLE NETHERLANDS BV [NL]; NIPPON KETJEN CO LTD [JP] ET AL.) 21 avril 2005 (2005-04-21) * page 5, ligne 21 - ligne 32; revendications 1,4,12-15,19 * * page 6, ligne 1 - ligne 18 * * page 15, ligne 1 - ligne 8 * * page 16, ligne 20 - ligne 22 * * page 17, ligne 1 - ligne 9 * * page 19, ligne 11 - ligne 13 * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	EP 3 338 887 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 27 juin 2018 (2018-06-27) * alinéas [0043], [0045], [0051], [0052]; revendications 1,4,5,10,15 * -----	1-14	
X	US 2002/010086 A1 (PLANTENGA FRANS LODEWIJK [NL] ET AL) 24 janvier 2002 (2002-01-24) * alinéas [0038], [0041], [0071], [0082]; revendications 1,6-14,16,20-26,40,42 * -----	1-14	
X	WO 2016/173760 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 3 novembre 2016 (2016-11-03) * page 11, ligne 4 - ligne 8; revendications 1,2,4,6-8,10,11,18 * * page 35, ligne 8 - ligne 27 * -----	1-14	
X	WO 2009/126278 A2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; MCCARTHY STEPHEN J [US] ET AL.) 15 octobre 2009 (2009-10-15) * alinéas [0011], [0012], [0014], [0017], [0020], [0042], [0044], [0057]; revendications 1,5,11 * ----- -/--	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 septembre 2019		Deurinck, Patricia	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 862028
FR 1873237

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 96/41848 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]; URAGAMI YUJI [JP] ET AL.) 27 décembre 1996 (1996-12-27) * page 6, ligne 11 - ligne 32; revendications 1,2,3,6,8,10 * * page 7, ligne 11 - ligne 13 * * page 9, ligne 6 - ligne 9 * * page 14, ligne 13 - ligne 21 * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 septembre 2019		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1873237 FA 862028**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-09-2019**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007084471	A1	26-07-2007	AU 2007207629	A1 26-07-2007
			CA 2637345	A1 26-07-2007
			DK 1996677	T3 03-08-2015
			EP 1996677	A1 03-12-2008
			EP 2915867	A1 09-09-2015
			EP 2915868	A1 09-09-2015
			EP 2918661	A1 16-09-2015
			ES 2616331	T3 12-06-2017
			ES 2619363	T3 26-06-2017
			ES 2645867	T3 11-12-2017
			HU E027017	T2 29-08-2016
			JP 5674276	B2 25-02-2015
			JP 5922596	B2 24-05-2016
			JP 2009523597	A 25-06-2009
			JP 2013121591	A 20-06-2013
			KR 20080114686	A 31-12-2008
			US 2010133148	A1 03-06-2010
			WO 2007084471	A1 26-07-2007

WO 2017167522	A1	05-10-2017	CN 108883404	A 23-11-2018
			EP 3436190	A1 06-02-2019
			FR 3049475	A1 06-10-2017
			JP 2019515781	A 13-06-2019
			US 2019105648	A1 11-04-2019
			WO 2017167522	A1 05-10-2017

EP 3315195	A1	02-05-2018	AUCUN	

US 2005159295	A1	21-07-2005	BR PI0506968	A 03-07-2007
			CA 2553855	A1 04-08-2005
			CN 1921943	A 28-02-2007
			DK 1737571	T3 03-10-2016
			EP 1737571	A1 03-01-2007
			ES 2591240	T3 25-11-2016
			JP 5057785	B2 24-10-2012
			JP 2007518560	A 12-07-2007
			KR 20060129390	A 15-12-2006
			RU 2372991	C2 20-11-2009
			US 2005159295	A1 21-07-2005
			US 2010326889	A1 30-12-2010
			WO 2005070542	A1 04-08-2005
			ZA 200605572	B 28-11-2007

WO 2005035691	A1	21-04-2005	AU 2004280373	A1 21-04-2005
			BR PI0414865	A 28-11-2006
			CA 2540286	A1 21-04-2005

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1873237 FA 862028**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-09-2019**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		CN 1890351 A	03-01-2007
		EP 1680486 A1	19-07-2006
		JP 4906507 B2	28-03-2012
		JP 5631836 B2	26-11-2014
		JP 2007507334 A	29-03-2007
		JP 2012045545 A	08-03-2012
		KR 20060100408 A	20-09-2006
		MY 141027 A	25-02-2010
		RU 2351634 C2	10-04-2009
		TW 1329033 B	21-08-2010
		US 2007275845 A1	29-11-2007
		US 2011094939 A1	28-04-2011
		WO 2005035691 A1	21-04-2005

EP 3338887	A1	27-06-2018	CN 108219833 A
			EP 3338887 A1
			FR 3061038 A1

US 2002010086	A1	24-01-2002	US 2002010086 A1
			US 2003178344 A1

WO 2016173760	A1	03-11-2016	CN 107530695 A
			DK 3288679 T3
			EP 3288679 A1
			FR 3035600 A1
			JP 2018520841 A
			RU 2017134404 A
			TW 201701951 A
			US 2018133706 A1
			WO 2016173760 A1
			ZA 201706247 B

WO 2009126278	A2	15-10-2009	AU 2009234361 A1
			CA 2720751 A1
			CN 102056664 A
			EP 2268399 A2
			JP 2011516259 A
			US 2009258779 A1
			WO 2009126278 A2

WO 9641848	A1	27-12-1996	AU 707614 B2
			CA 2224087 A1
			CN 1187215 A
			DE 69635350 D1
			DE 69635350 T2
			DK 0870003 T3

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1873237 FA 862028**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-09-2019**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		EP 0870003 A1	14-10-1998
		EP 1418002 A2	12-05-2004
		ES 2250992 T3	16-04-2006
		JP 3802106 B2	26-07-2006
		JP H08332385 A	17-12-1996
		KR 19990022263 A	25-03-1999
		TW 333469 B	11-06-1998
		US 6280610 B1	28-08-2001
		WO 9641848 A1	27-12-1996
		ZA 9604934 B	08-01-1997
