

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 142 487

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

22 12556

⑤① Int Cl⁸ : C 10 G 65/02 (2023.01), C 10 G 45/08, 45/38, B 01 J
23/85, 23/74

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.11.22.

③③ Priorité :

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

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.05.24 Bulletin 24/22.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : DEHLINGER Marie, VONNER
Alexandre, BLONS Charlie et FECANT Antoine.

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

○ Demande(s) d'extension :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ Procédé d'hydrodésulfuration de finition des essences mettant en œuvre un catalyseur à base de métaux du
groupe VIB et VIII et du phosphore sur support alumine à faible surface spécifique.

⑤⑦ Procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés et des oléfines, le procédé comprenant au
moins les étapes suivantes:

a) on met en contact de l'essence, de l'hydrogène et un
catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant une phase ac-
tive comprenant un métal du groupe VIB et un métal du
groupe VIII au moins en partie sous forme sulfurée, pour ob-
tenir un effluent partiellement désulfuré;

b) sans séparation de l'H₂S formé à l'étape a), on met
directement en contact l'effluent partiellement désulfuré ob-
tenu à l'issue de l'étape a), et un catalyseur comprenant une
phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB
et au moins un métal du groupe VIII au moins en partie sous
forme sulfurée, du phosphore, et un support poreux à base
d'alumine, ledit catalyseur présentant une surface supé-
rieure ou égale à 20 m²/g et inférieure à 150 m²/g.

FR 3 142 487 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'hydrodésulfuration de finition des essences mettant en œuvre un catalyseur à base de métaux du groupe VIB et VIII et du phosphore sur support alumine à faible surface spécifique

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte au domaine de l'hydrotraitement des coupes essences, notamment des coupes essences issues des unités de craquage catalytique en lit fluidisé. Plus particulièrement, la présente invention concerne la mise en œuvre de catalyseurs dans un procédé de production d'essence à basse teneur en soufre. L'invention s'applique tout particulièrement au traitement des coupes essences contenant des oléfines et du soufre, telles que les essences issues du craquage catalytique, pour lesquelles on cherche à diminuer la teneur en composés soufrés, sans hydrogéner les oléfines et les aromatiques.

Etat de la technique

[0002] Les spécifications sur les carburants automobiles nécessitent une forte diminution de la teneur en soufre dans ces carburants, et notamment dans les essences. Cette diminution est destinée à limiter, notamment, la teneur en oxyde de soufre et d'azote dans les gaz d'échappement d'automobiles. Les spécifications actuellement en vigueur en Europe depuis 2009 pour les carburants essences fixent une teneur maximum de 10 ppm poids (parties par millions) de soufre. De telles spécifications sont également en vigueur dans d'autres pays tels que par exemple les Etats-Unis et la Chine où la même teneur maximale en soufre est requise depuis janvier 2017. Pour atteindre ces spécifications, il est nécessaire de traiter les essences par des procédés de désulfuration.

[0003] Les sources principales de soufre dans les bases pour essences sont les essences dites de craquage, et principalement, la fraction d'essence issue d'un procédé de craquage catalytique d'un distillat sous vide ou d'un résidu de la distillation atmosphérique ou sous vide d'un pétrole brut. La fraction d'essence issue du craquage catalytique, qui représente en moyenne 40 % des bases essence, contribue en effet pour plus de 90% à l'apport de soufre dans les essences. Par conséquent, la production d'essences peu soufrées nécessite une étape de désulfuration des essences de craquage catalytique. Parmi les autres sources d'essences pouvant contenir du soufre, citons également les essences de coker, de visbreaker ou, dans une moindre mesure, les essences issues de la distillation atmosphérique ou les essences de vapocraquage.

[0004] L'élimination du soufre dans les coupes essences consiste à traiter spécifiquement ces

essences riches en soufre par des procédés de désulfuration en présence d'hydrogène. On parle alors de procédés d'hydrodésulfuration (HDS). Cependant, ces coupes essences et plus particulièrement les essences issues du craquage catalytique en lit fluidisé (ou FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne) contiennent une part importante de composés insaturés sous forme de mono-oléfines (environ 20 à 50% poids) qui contribuent à un bon indice d'octane, de dioléfines (0,5 à 5% poids) et d'aromatiques. Ces composés insaturés sont instables et réagissent au cours du traitement d'hydrodésulfuration. Les dioléfines forment des gommages par polymérisation lors des traitements d'hydrodésulfuration. Cette formation de gommages entraîne une désactivation progressive des catalyseurs d'hydrodésulfuration ou un bouchage progressif du réacteur. En conséquence, les dioléfines doivent être éliminées par hydrogénation avant tout traitement de ces essences. Les procédés de traitement traditionnels désulfurent les essences de manière non sélective en hydrogénant une grande partie des mono-oléfines, ce qui engendre une forte perte en indice d'octane et une forte consommation d'hydrogène. Les procédés d'hydrodésulfuration les plus récents permettent de désulfurer les essences de craquage riches en mono-oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane. De tels procédés sont par exemples décrits dans les documents EP-A-1077247 et EP-A-1174485.

[0005] Toutefois, dans le cas où l'on doit désulfurer les essences de craquage de manière très profonde, une partie des oléfines présentes dans les essences de craquage est hydrogénée d'une part et se recombine avec l' H_2S pour former des mercaptans d'autre part. Cette famille de composé, de formule chimique $R-SH$ où R est un groupement alkyle, sont généralement appelés mercaptans de recombinaison, et représentent généralement entre 20% poids et 80 % poids du soufre résiduel dans les essences désulfurées. La réduction de la teneur en mercaptans de recombinaison peut être réalisée par hydrodésulfuration catalytique, mais cela entraîne l'hydrogénation d'une partie importante des mono-oléfines présentes dans l'essence, ce qui entraîne alors une forte diminution de l'indice d'octane de l'essence ainsi qu'une surconsommation d'hydrogène. Il est par ailleurs connu que la perte d'octane liée à l'hydrogénation des mono-oléfines lors de l'étape d'hydrodésulfuration est d'autant plus grande que la teneur en soufre visée est basse, c'est-à-dire que l'on cherche à éliminer en profondeur les composés soufrés présents dans la charge.

[0006] Il est ainsi possible de traiter l'essence par un enchaînement de deux réacteurs tel que décrit dans le document EP1077247, la première étape, aussi appelée l'étape d'HDS sélective, a généralement pour but de réaliser une désulfuration profonde de l'essence avec un minimum de saturation des oléfines (et pas de perte aromatique) conduisant à une rétention maximale en octane. Le catalyseur mis en œuvre est généralement un ca-

talyseur de type CoMo. Lors de cette étape, des nouveaux composés soufrés sont formés par recombinaison de l' H_2S issu de la désulfuration avec les oléfines : les mercaptans de recombinaison.

- [0007] La deuxième étape a généralement pour rôle de minimiser la quantité des mercaptans de recombinaison. La température est généralement plus élevée dans la deuxième étape afin de favoriser thermodynamiquement l'élimination des mercaptans. En pratique, un four est donc placé entre les deux réacteurs afin de pouvoir élever la température du second réacteur à une température supérieure à celle du premier.
- [0008] Le catalyseur utilisé dans le procédé de finition soit être particulièrement sélectif afin de ne pas induire de saturation des oléfines (et pas de perte aromatique) conduisant à une perte en octane. Il doit donc permettre de réduire les teneurs en soufre total et en mercaptans de coupes hydrocarbonées, de préférence de coupes essences, à de très faibles teneurs, en minimisant la diminution de l'indice d'octane. Usuellement, le catalyseur employé est à base de nickel.
- [0009] Il est connu du brevet FR 3,023,184 de proposer un catalyseur d'hydrotraitement sur un support à base d'alumine comprenant au moins un métal du groupe VIB, un métal du groupe VII et du phosphore, présentant une surface spécifique comprise entre 20 et 150 m^2/g .
- [0010] Il est également connu du brevet FR 2,840,315 de proposer l'utilisation d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB, un métal du groupe VII et un support de surface spécifique inférieure à 200 m^2/g .
- [0011] Néanmoins, il existe toujours un besoin de maximiser les performances dans l'hydrotraitement des coupes essences pour atteindre les spécifications en soufre.
- [0012] De manière surprenante, la demanderesse a identifié qu'un catalyseur à base d'au moins un métal du groupe VIII, d'au moins un métal du groupe VIB et de phosphore sur un support alumine de faible surface spécifique comprise dans une plage de valeurs bien déterminés, lorsque celui-ci est mis en œuvre dans la section d'hydrodésulfuration de finition (FNS) en aval de la section d'hydrodésulfuration sélective (HDS), permet une diminution des températures de traitement en hydrodésulfuration des essences tout en maintenant les performances du procédé en matière de réduction de la teneur en soufre et de préservation des oléfines pour maintenir l'indice d'octane. Une diminution de la température moyenne de traitement dans la section HDS permet d'augmenter la durée de cycle globale du procédé.
- [0013] Sans être lié à une quelconque théorie, le recours à un type de catalyseur d'hydrodésulfuration de finition permet d'éliminer une partie des composés soufrés réfractaires dans la section de finition tout en préservant les oléfines induite par une sélectivité élevée permise par une interaction spécifique entre la phase active et la surface du support d'alumine de faible surface spécifique, ainsi au global sur les sections hy-

drodésulfuration sélective et finition de mieux contrôler les réactions d'hydrogénation des oléfines et de conversion des composés soufrés tout en minimisant la température de traitement.

Objets de l'invention

- [0014] Le but de la présente invention est de mettre en œuvre un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, permettant de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre, de préférence une coupe essence de craquage catalytique, et de réduire les teneurs en soufre dans ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution du rendement en essence tout en minimisant la diminution de l'indice d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.
- [0015] La présente invention a pour objet un procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés et des oléfines, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
- [0016] a) on met en contact de l'essence, de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant une phase active comprenant un métal du groupe VIB et un métal du groupe VIII au moins en partie sous forme sulfurée, et un support d'oxyde, à une température comprise entre 200°C et 350°C, à une pression comprise entre 0,2 MPa et 5 MPa, avec une vitesse spatiale comprise entre 1 h⁻¹ et 20 h⁻¹ et un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m³ par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards compris entre 10 Nm³/m³ et 1000 Nm³/m³, pour obtenir un effluent partiellement désulfuré ;
- [0017] b) sans séparation de l'H₂S formé à l'étape a), on met directement en contact l'effluent partiellement désulfuré obtenu à l'issue de l'étape a), et un catalyseur d'hydrodésulfuration de finition à une température comprise entre 250°C et 400°C, à une pression comprise entre 0,2 MPa et 5 MPa, avec une vitesse spatiale horaire comprise entre 1 et 20 h⁻¹, pour obtenir un effluent désulfuré, ledit catalyseur d'hydrodésulfuration de finition comprenant une phase active comprenant, de préférence constitué de, au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII au moins en partie sous forme sulfurée, du phosphore, et un support poreux à base d'alumine, la teneur en métal du groupe VIB, mesurée sous forme oxyde, étant comprise entre 1 et 20% poids par rapport au poids total du catalyseur, la teneur en métal du groupe VIII, mesurée sous forme oxyde, étant comprise entre 0,2 et 10% poids par rapport au poids total du catalyseur, et la teneur en phosphore, mesurée sous sa forme P₂O₅ étant comprise entre 0,1 et 5% poids par rapport au poids total du catalyseur, ledit catalyseur présentant une surface supérieure ou égale à 20 m²/g et inférieure à 150 m²/g.
- [0018] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de l'étape b) comprend un ratio molaire entre ledit métal du groupe VIII de la phase active et ledit métal du

groupe VIB de la phase active entre 0,1 et 2,0 mol/mol.

- [0019] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de l'étape b) comprend un ratio molaire entre le phosphore et ledit métal du groupe VIB de la phase active entre 0,1 et 2,0 mol/mol.
- [0020] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de l'étape b) comprend une surface spécifique entre 20 m²/g et 110 m²/g.
- [0021] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de l'étape b) comprend du cobalt en tant que métal du groupe VIII et du molybdène en tant que métal du groupe VIB.
- [0022] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend une phase active constituée de molybdène, de cobalt et du phosphore, et un support poreux à base d'alumine, la teneur en cobalt étant comprise entre 0,5 et 5% en poids, mesurée sous la forme oxyde CoO, par rapport au poids total du catalyseur, la teneur en molybdène étant comprise entre 3 et 12% en poids, mesurée sous la forme oxyde MoO₃, par rapport au poids total du catalyseur, une teneur en phosphore comprise entre 0,3 et 3% en poids, mesurée sous la forme oxyde P₂O₅, par rapport au poids total du catalyseur, le ratio molaire entre le cobalt et le molybdène étant compris entre 0,3 et 1,0 mol/mol, le ratio molaire entre le phosphore et le molybdène étant compris entre 0,2 et 0,5 mol/mol, la surface spécifique du catalyseur étant compris entre 25 m²/g et 90 m²/g.
- [0023] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de l'étape a) comprend un support d'alumine et une phase active comprenant du cobalt et du molybdène, ledit catalyseur contenant une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de cobalt, sous forme CoO, comprise entre 0,1 et 10% poids, et une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de molybdène, sous forme MoO₃, comprise entre 1 et 20% poids, avec un rapport molaire cobalt/molybdène compris entre 0,1 et 0,8 mol/mol.
- [0024] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de l'étape a) comprend une surface spécifique comprise entre 60 et 250 m²/g.
- [0025] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température de l'étape b) est supérieure à la température de l'étape a).
- [0026] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'essence est une essence de craquage catalytique.

Description détaillée

Définitions

- [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, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII (ou VIIIB) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

- [0028] La surface spécifique BET est mesurée par physisorption à l'azote selon la norme ASTM D3663-03, méthode décrite dans l'ouvrage Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999.
- [0029] Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume poreux total du support d'oxyde ou du catalyseur, le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », p.1050-5, écrits par Jean Charpin et Bernard Rasneur.
- [0030] Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total en ml/g ou en cm³/g donnée dans le texte qui suit correspond à la valeur du volume mercure total (volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure) en ml/g ou en cm³/g mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume mercure en ml/g ou en cm³/g mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).
- [0031] Les teneurs en métal du groupe VIII, en métal du groupe VIB et en phosphore sont mesurées par fluorescence X.
- [0032] Les teneurs en métaux du groupe VIB, en métal du groupe VIII, en phosphore dans le catalyseur 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. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.

La charge

- [0033] Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines, seul ou en mélange 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). Ladite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage

catalytique.

- [0034] La charge est une coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines 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.
- [0035] 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.
- [0036] La charge traitée par le procédé selon l'invention peut être une charge contenant des composés soufrés dans une teneur supérieure à 200 ppm en poids de soufre, et souvent supérieure à 500 ppm.
- [0037] 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.

Etape a0) Hydrogénation sélective (optionnelle)

- [0038] Selon le type d'essence à traiter, il peut être avantageux de préalablement traiter l'essence 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 mercaptans légers (RSH) présents dans la charge en thioéthers, par réaction avec des oléfines.
- [0039] A cette fin, l'essence à traiter 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 légers. La réaction d'hydrogénation sélective des dioléfines et d'alourdissement des mercaptans légers s'effectue préférentiellement sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un métal du groupe VIII et éventuellement au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde. Le métal du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le

cobalt et en particulier le nickel. Le métal du groupe VIB, lorsqu'il est présent, est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

- [0040] 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. Le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur est, de manière préférée, supérieur à 60%.
- [0041] Lors de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective, l'essence est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50 et 250°C, et de préférence entre 80 et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90 et 200°C, avec une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹, l'unité de la vitesse volumique horaire étant le débit volumique de charge à 15°C par volume de lit catalytique et par heure (L/L/h). La pression est comprise entre 0,2 et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 4 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 3 MPa. L'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est typiquement réalisée avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m³ par heure et le débit volumique de charge à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards (15°C, 0,1 MPa) compris entre 2 et 100 Nm³/m³, de manière préférée entre 3 et 30 Nm³/m³.
- [0042] Après hydrogénation sélective, la teneur en dioléfines, déterminée par l'intermédiaire de l'indice d'anhydride maléique (MAV ou « *Maleic Anhydride Value* » selon la terminologie anglo-saxonne), selon la méthode UOP 326, est généralement réduite à moins de 6 mg d'anhydride maléique/g, voire moins de 4 mg AM/g et de manière plus préférée moins de 2 mg AM/g. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 1 mg AM/g.
- [0043] L'essence hydrogénée sélectivement peut être ensuite distillée en au moins deux coupes, une coupe légère et une coupe lourde et éventuellement une coupe intermédiaire. Dans le cas du fractionnement en deux coupes, on traite la coupe lourde selon le procédé de l'invention. Dans le cas du fractionnement en trois coupes, les coupes intermédiaire et lourde peuvent être traitées séparément par le procédé selon l'invention.
- [0044] Il est à noter qu'il est envisageable de réaliser les étapes d'hydrogénation des dioléfines et de fractionnement en deux ou trois coupes simultanément au moyen d'une

colonne de distillation catalytique qui inclut une colonne de distillation équipée d'au moins un lit catalytique.

Etape a) Hydrodésulfuration sélective

- [0045] L'étape d'hydrodésulfuration a) est mise en œuvre pour réduire la teneur en soufre de l'essence à traiter en convertissant les composés soufrés en H_2S .
- [0046] La température est généralement comprise entre 200°C et 350°C, et de préférence comprise entre 220°C et 320°C. La température employée doit être suffisante pour maintenir l'essence à traiter en phase gaz dans le réacteur.
- [0047] La pression d'opération de cette étape est généralement comprise entre 0,2 MPa et 5 MPa, de préférence comprise entre 1 MPa et 3 MPa.
- [0048] La quantité de catalyseur mise en œuvre dans chaque réacteur de la première section réactionnelle est généralement telle que le rapport entre le débit volumique à 15°C d'essence à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards, par m^3 de lit catalytique (également appelé vitesse volumique horaire - VVH) est compris entre 1 et 20 h^{-1} et de préférence entre 2 et 10 h^{-1} .
- [0049] Le débit d'hydrogène est généralement tel que le rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m^3 par heure (Nm^3/h) et le débit volumique de charge à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards (15°C, 0,1 MPa) est compris entre 10 et 1000 Nm^3/m^3 , de préférence entre 50 et 600 Nm^3/m^3 . On entend par normaux m^3 le volume de 1 m^3 de gaz à 0°C et 0,1 MPa.
- [0050] L'hydrogène nécessaire à cette étape peut être de l'hydrogène frais ou de l'hydrogène recyclé, de préférence débarrassé de l' H_2S , ou un mélange d'hydrogène frais et d'hydrogène recyclé. De préférence, on utilisera un mélange d'hydrogène frais et d'hydrogène recyclé.
- [0051] Le taux de désulfuration de l'étape a), qui dépend de la teneur en soufre de la charge à traiter, est généralement supérieur à 50% et de préférence supérieur à 70% de sorte que le produit issu de l'étape a) contient moins de 200 ppm poids de soufre et de façon préférée moins de 100 ppm poids de soufre.
- [0052] Dans le procédé selon l'invention le taux d'hydrogénation des oléfines est de préférence inférieur à 50%, de façon plus préférée inférieure à 40% au cours de cette étape a).
- [0053] Selon l'invention, le catalyseur d'hydrodésulfuration de l'étape a) comprend une phase active comprenant, de préférence constituée de, au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, optionnellement du phosphore, et un support oxyde, tel que décrit ci-après.
- [0054] Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène.
- [0055] Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur est préféren-

tiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux métaux.

- [0056] La phase active du catalyseur est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des métaux nickel-molybdène, cobalt-molybdène et nickel-cobalt-molybdène et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène.
- [0057] La teneur en métal du groupe VIII est de préférence comprise entre 0,1 et 10% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement comprise entre 0,6 et 8% poids, encore plus préférentiellement comprise entre 0,6 et 7% poids, et de manière très préférée comprise entre 1 et 6% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO ou NiO.
- [0058] La teneur en métal du groupe VIB est de préférence comprise entre 1 et 20 % poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement comprise entre 2 et 18 % poids, et de manière très préférée comprise entre 3 et 16% poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ ou WO₃.
- [0059] De préférence, le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur est généralement compris entre 0,1 et 0,8 mol/mol, de préférence compris entre 0,2 et 0,6 mol/mol.
- [0060] Optionnellement, le catalyseur peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement comprise entre 0,3 et 10% poids de P₂O₅ par rapport au poids total de catalyseur, de préférence entre 0,3 et 5% poids, de manière très préférée comprise entre 0,5 et 3% poids.
- [0061] Par ailleurs, lorsque le phosphore est présent, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,1 et 0,7 mol/mol, de préférence compris entre 0,2 et 0,6 mol/mol.
- [0062] De manière préférée, le catalyseur de l'étape a) comprend une surface spécifique comprise entre 60 et 250 m²/g, de préférence comprise entre 60 et 200 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 65 et 180 m²/g, et de manière encore plus préférée entre 70 et 130 m²/g.
- [0063] Le volume poreux total du catalyseur de l'étape a) est généralement compris entre 0,3 cm³/g et 1,3 cm³/g, de préférence compris entre 0,4 cm³/g et 1,1 cm³/g.
- [0064] Le support d'oxyde du catalyseur d'hydrodésulfuration est typiquement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : l'alumine, la silice, la silice-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, l'alumine, et la silice-alumine. De manière très préférée, le support d'oxyde

est essentiellement constitué d'alumine, 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 par rapport au poids total dudit support oxyde. Il est de préférence constitué uniquement d'alumine.

- [0065] Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur de l'étape a) comprend un support d'alumine et une phase active comprenant, de préférence constitué de, du cobalt et du molybdène, ledit catalyseur contenant une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de cobalt, sous forme CoO , comprise entre 0,1 et 10% poids, de préférence entre 0,6 et 8% poids, plus préférentiellement entre 0,6 et 7% poids et encore plus préférentiellement entre 1 et 6% poids, et une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de molybdène, sous forme MoO_3 , comprise entre 1 et 20% poids, de préférence entre 2 et 18 % poids, et de manière très préférée entre 3 et 16% poids, avec un rapport molaire cobalt/molybdène compris entre 0,1 et 0,8 mol/mol, de préférence entre de préférence compris entre 0,2 et 0,6 mol/mol.
- [0066] De manière préférée, le support du catalyseur d'hydrodésulfuration comprend une surface spécifique comprise entre 60 et 250 m^2/g , de préférence comprise entre 60 et 200 m^2/g , et encore plus préférentiellement entre 65 et 180 m^2/g , et de manière encore plus préférée entre 70 et 130 m^2/g .
- [0067] Le volume poreux total du support du catalyseur d'hydrodésulfuration est généralement compris entre 0,3 cm^3/g et 1,3 cm^3/g , de préférence compris entre 0,4 cm^3/g et 1,1 cm^3/g .
- [0068] Le support du catalyseur d'hydrodésulfuration peut se présenter sous la forme de billes, d'extrudés de tout géométrie, de plaquettes, de pellets, de cylindre compressé, de solide concassés ou tout autre mise en forme. De manière préférée, le support se présente sous la forme de billes de 0,5 à 6 mm de diamètre ou sous la forme d'extrudés cylindrique, trilobe ou quadrilobe de 0,8 à 3 mm de diamètre circonscrit. Plus préférentiellement, le support se présente sous la forme de billes.
- [0069] Le premier effluent partiellement désulfuré obtenu à l'issue de l'étape a) est ensuite envoyé directement et sans séparation vers l'étape b) du procédé selon l'invention.
- [0070] Etape b) Etape d'hydrodésulfuration de finition (FNS)
- [0071] Lors de l'étape d'hydrodésulfuration a) on transforme une grande partie des composés soufrés en H_2S . Les composés soufrés restants sont essentiellement des composés soufrés réfractaires et les mercaptans de recombinaison issus de l'addition de l' H_2S formé dans l'étape a) sur les oléfines présentes dans la charge.
- [0072] L'étape b) du procédé selon l'invention consiste à transformer au moins une partie des mercaptans de recombinaison contenus dans le premier effluent issu de l'étape a) en oléfines et H_2S ainsi qu'au moins une partie des composés soufrés contenus dans le premier effluent issu de l'étape a) tels que les composés thiophéniques, en composés

saturés par exemple en thiophanes (ou thiacyclopentanes) ou en mercaptans, puis à hydrogénolyser au moins partiellement ces composés soufrés pour former de l'H₂S.

- [0073] De préférence, l'étape b) est effectuée à une température plus élevée que celle de l'étape a). En effet, en utilisant une température plus élevée dans cette étape par rapport à la température de l'étape a), la formation de mercaptans sera défavorisée par déplacement de l'équilibre thermodynamique. L'étape b) permet également de poursuivre l'hydrodésulfuration des composés soufrés résiduels.
- [0074] La température est généralement comprise entre 250°C et 400°C, de préférence comprise entre 270°C et 390°C. La température employée doit être suffisante pour maintenir l'essence à traiter en phase gaz dans le réacteur.
- [0075] La pression d'opération de cette étape est généralement comprise entre 0,2 MPa et 5 MPa et de préférence comprise entre 1,5 MPa et 3 MPa.
- [0076] La quantité de catalyseur mise en œuvre dans chaque réacteur est généralement telle que le rapport entre le débit volumique d'essence à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards (15°C, 0,1 MPa), par m³ de lit catalytique (également appelé vitesse volumique horaire) est compris entre 1 et 20 h⁻¹ et de préférence entre 2 et 10 h⁻¹.
- [0077] Dans le procédé selon l'invention le taux d'hydrogénation des oléfines de l'étape b) est de préférence inférieur à 30%.
- [0078] Le taux de désulfuration total de l'étape b), qui dépend de la teneur en soufre de la charge à traiter, est généralement supérieur à 50% et de préférence supérieur à 70% de sorte que le produit issu de l'étape b) contient moins de 50 ppm poids de soufre et de façon préférée moins de 20 ppm poids de soufre, et de façon encore plus préférée moins de 10 ppm poids de soufre.
- [0079] Le catalyseur d'hydrodésulfuration de finition de l'étape b) comprend, de préférence est constitué de, une phase active contenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII au moins en partie sous forme sulfurée, du phosphore, et un support poreux à base d'alumine, la teneur en métal du groupe VIB, mesurée sous forme oxyde, est comprise entre 1 et 20% en poids par rapport au poids total du catalyseur, la teneur en métal du groupe VIII, mesurée sous forme oxyde, est comprise entre 0,2 et 10% poids par rapport au poids total du catalyseur, et la teneur en phosphore, mesurée sous sa forme oxyde P₂O₅, étant comprise entre 0,1 et 5% poids par rapport au poids total du catalyseur, ledit catalyseur présentant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m²/g et inférieure à 150 m²/g.
- [0080] La teneur en métal du groupe VIB de la phase active, mesurée sous forme oxyde, est comprise entre 1 et 20% poids par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 2 et 15% poids, et encore plus préférentiellement entre 3 et 12% poids par rapport au poids total du catalyseur. Le métal du groupe VIB est de préférence le molybdène.

Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO_3 ou WO_3 .

- [0081] La teneur en métal du groupe VIII de la phase active, mesurée sous forme oxyde, est comprise entre 0,2 et 10% poids par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,5 et 8% poids, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 5% poids par rapport au poids total du catalyseur. Le métal du groupe VIII est de préférence le cobalt. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en cobalt s'exprime en CoO ou NiO .
- [0082] La teneur en phosphore, mesurée sa forme oxyde P_2O_5 , est comprise entre 0,1 et 5% poids par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 4% poids, et encore plus préférentiellement entre 0,3 et 3% poids par rapport au poids total du catalyseur.
- [0083] De préférence, le ratio molaire entre ledit métal du groupe VIII de la phase active et ledit métal du groupe VIB de la phase active est compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol, de préférence entre 0,3 et 1,0 mol/mol.
- [0084] De préférence, le ratio molaire entre le phosphore et ledit métal du groupe VIB de la phase active est compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol, de préférence entre 0,2 et 1,0 mol/mol, plus préférentiellement entre 0,2 et 0,5 mol/mol.
- [0085] La surface spécifique du catalyseur est supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure à $150 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence comprise entre $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et $110 \text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement entre $25 \text{ m}^2/\text{g}$ et $90 \text{ m}^2/\text{g}$.
- [0086] Le catalyseur présente avantageusement un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, de préférence entre $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, et de manière très préférée entre $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- [0087] Le support du catalyseur d'hydrodésulfuration de finition peut se présenter sous la forme de billes, d'extrudés de tout géométrie, de plaquettes, de pellets, de cylindre comprimé, de solide concassés ou tout autre mise en forme. De manière préférée, le support se présente sous la forme de billes de 0,5 à 6 mm de diamètre ou sous la forme d'extrudés cylindrique, trilobe ou quadrilobe de 0,8 à 3 mm de diamètre circonscrit. Plus préférentiellement, le support se présente sous la forme de billes.
- [0088] Le support dudit catalyseur d'hydrodésulfuration de finition comprend de l'alumine, de préférence le support est majoritairement composé d'alumine, 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 par rapport au poids total dudit support. Il est de préférence constitué uniquement d'alumine.
- [0089] La surface spécifique du support est supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure à $150 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence comprise entre $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et $110 \text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement entre $25 \text{ m}^2/\text{g}$ et $90 \text{ m}^2/\text{g}$.

- [0090] Le support présente avantageusement un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,3 cm³/g et 1,3 cm³/g, de préférence entre 0,35 cm³/g et 1,3 cm³/g, et de manière très préférée entre 0,4 cm³/g et 1,2 cm³/g.

Etape c) : Séparation de l'H₂S [optionnelle]

- [0091] Cette étape est mise en œuvre afin de séparer l'excès d'hydrogène ainsi que l'H₂S formé lors des étapes a) et b). Toute méthode connue de l'homme du métier peut être envisagée.
- [0092] Selon un premier mode de réalisation, après les étapes a) et b), l'effluent est refroidi à une température généralement inférieure à 80°C afin de condenser les hydrocarbures. Les phases gaz et liquide sont ensuite séparées dans un ballon de séparation. La fraction liquide qui contient l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l'H₂S dissous est envoyée vers une colonne de stabilisation ou débutaniseur. Cette colonne sépare une coupe de tête essentiellement constituée d'H₂S résiduel et de composés hydrocarbures ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à celle du butane et une coupe de fond débarrassée de l'H₂S, appelée essence stabilisée, contenant les composés ayant une température d'ébullition supérieure à celle du n-butane.
- [0093] Selon un second mode de réalisation, après l'étape de condensation, la fraction liquide qui contient l'essence désulfurée ainsi qu'une fraction de l'H₂S dissous est envoyée vers une section de stripage, tandis que la fraction gazeuse constituée principalement d'hydrogène et de H₂S est envoyée vers une section de purification. Le stripage peut être réalisé en chauffant la fraction hydrocarbonée seule ou avec une injection d'hydrogène ou de vapeur d'eau, dans une colonne de distillation afin d'extraire en tête, les composés légers qui ont été entraînés par dissolution dans la fraction liquide ainsi que l'H₂S résiduel dissous. La température de l'essence strippée récupérée en fond de colonne est généralement comprise entre 120°C et 250°C.
- [0094] De préférence, l'étape de séparation c) est effectuée dans une colonne de stabilisation ou débutaniseur. En effet, une colonne de stabilisation permet de séparer l'H₂S plus efficacement qu'une section de stripage.
- [0095] L'étape c) est de préférence mise en œuvre afin que le soufre sous forme d'H₂S restant dans l'essence désulfurée représente moins de 30%, de préférence moins de 20% et de manière plus préférée moins de 10% du soufre total présent dans la fraction hydrocarbonée traitée.

Préparation des catalyseurs

- [0096] Les catalyseurs mis en œuvre dans les étapes a) et b) du procédé selon l'invention peuvent être préparés au moyen de toute technique connue de l'homme du métier, et notamment par imprégnation des métaux des groupes VIII et VIB et éventuellement du phosphore sur le support poreux sélectionné. L'imprégnation peut par exemple être

réalisée selon le mode connu de l'homme du métier sous la terminologie d'imprégnation à sec, dans lequel on introduit juste la quantité de précurseurs d'éléments désirés sous forme de sels solubles dans le solvant choisi, par exemple de l'eau déminéralisée, de façon à remplir aussi exactement que possible la porosité du support. De préférence, la solution aqueuse d'imprégnation lorsqu'elle contient du cobalt, du molybdène et du phosphore est préparée dans des conditions de pH favorisant la formation d'hétéropolyanions en solution. Par exemple le pH d'une telle solution aqueuse est compris entre 1 et 5. De préférence la préparation du catalyseur est réalisée sans ajout d'agent organique en mélange avec les précurseurs des métaux du groupe VIII, du groupe VI et du phosphore.

- [0097] A titre d'exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.
- [0098] Les précurseurs de cobalt qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée.
- [0099] Le phosphore peut avantageusement être introduit seul ou en mélange avec l'un au moins des métaux du groupe VIB et VIII. Le phosphore est de préférence introduit en mélange avec les précurseurs des métaux du groupe VIB et du groupe VIII par une imprégnation à sec dudit support poreux à l'aide d'une solution contenant les précurseurs des éléments et le précurseur du phosphore. La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium ou leurs mélanges conviennent également. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) métal(x) du groupe VIB sous la forme, par exemple, d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.
- [0100] Les précurseurs de nickel qui peuvent être utilisées sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de nickel et l'hydroxycarbonate de nickel sont utilisés de manière préférée.
- [0101] Les précurseurs de tungstène qui peuvent être utilisés sont également bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de tungstène, on peut utiliser les

oxydes et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.

- [0102] Le support ainsi rempli par la solution peut être laissé à maturer à une température inférieure à 50°C, de préférence à température ambiante, pendant un temps n'excédant pas 12 heures, de préférence n'excédant pas 6 heures.
- [0103] A la suite de l'étape de maturation, le précurseur de catalyseur obtenu peut subir un traitement thermique. Ce traitement a généralement pour but de transformer les précurseurs moléculaires des éléments en phase oxyde. Il s'agit dans ce cas d'un traitement oxydant mais un simple séchage du catalyseur peut également être effectué.
- [0104] Dans le cas d'un séchage, le précurseur de catalyseur est séché à une température comprise entre 50°C et inférieure à 200°C, de préférence entre 70°C et 180°C, pendant une durée comprise typiquement entre 0,5 heure et 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée comprise entre 0,5 heure et 5 heures.
- [0105] Dans le cas d'un traitement oxydant, également appelé calcination, celui-ci est généralement mis en œuvre sous air ou sous oxygène dilué, et la température de traitement est généralement comprise entre 200°C et 550°C, de préférence entre 300°C et 500°C, et avantageusement pendant une durée typiquement comprise entre 0,5 heure à 24 heures, de façon préférée pendant une durée de 0,5 heure à 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée de 0,5 heure à 10 heures.
- [0106] Avant son utilisation en tant que catalyseur d'hydrotraitement, il est avantageux de soumettre le catalyseur optionnellement séché ou calciné à une étape d'activation par sulfuration. Cette phase d'activation s'effectue par les méthodes bien connues de l'homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. L'hydrogène sulfuré peut être utilisé directement ou généré par un agent sulfure (tel que le diméthylsulfure).

Description de la sulfuration des catalyseurs

- [0107] Avant la mise en contact avec la charge à traiter dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essences, les catalyseurs mis en œuvre dans le procédé selon l'invention subissent 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 , le Co_9S_8 ou le Ni_3S_2 . 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 et 600°C, et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

[0108] Le taux de sulfuration des métaux constituant les catalyseurs est au moins égal à 60%, de préférence au moins égal à 70%. La teneur en soufre dans le catalyseur sulfuré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373. Un métal est considéré comme sulfuré lorsque le taux de sulfuration global défini par le rapport molaire entre le soufre (S) présent sur le catalyseur et ledit métal est au moins égal à 60% du rapport molaire théorique correspondant à la sulfuration totale du(des) métal(aux) considéré(s). Le taux de sulfuration global est défini par l'équation suivante :

[0109] $(S/métal)_{catalyseur} \geq 0,6 \times (S/métal)_{théorique}$

[0110] dans laquelle :

[0111] $(S/métal)_{catalyseur}$ est le rapport molaire entre le soufre (S) et du métal présents sur le catalyseur

[0112] $(S/métal)_{théorique}$ est le rapport molaire entre le soufre et du métal correspondant à la sulfuration totale du métal en sulfure.

[0113] Ce rapport molaire théorique varie selon le métal considéré :

[0114] - $(S/Co)_{théorique} = 1$

[0115] - $(S/Ni)_{théorique} = 1$

[0116] - $(S/Mo)_{théorique} = 2/1$

[0117] - $(S/W)_{théorique} = 2/1$

[0118] Lorsque le catalyseur comprend plusieurs métaux, le rapport molaire entre le S présent sur le catalyseur et l'ensemble des métaux doit également être au moins égal à 60% du rapport molaire théorique correspondant à la sulfuration totale de chaque métal en sulfure, le calcul étant effectué au prorata des fractions molaires relatives de chaque métal.

[0119] Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples (exemple sans finition)

[0120] Les teneurs en métaux du groupe VIII, du groupe VIB et du phosphore sont mesurées par fluorescence X.

[0121] Les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les charges et effluents sont les suivantes :

[0122] - teneur en soufre selon la méthode ASTM D2622 pour les teneurs supérieures à 10

ppm S et ISO 20846 pour les teneurs inférieures à 10 ppm S ;

[0123] - teneur en mercaptans selon la méthode ASTM D3227 ;

[0124] - teneur en oléfines basée sur une analyse par chromatographie gazeuse selon la méthode ASTM D6733.

[0125] Exemple 1 : Préparation du catalyseur A (conforme)

[0126] On fournit un support A' composé d'alumine sous forme de billes de granulométrie comprise entre 2 et 4 mm, et présentant une surface spécifique de 35 m²/g et un volume poreux de 0,57 mL/g.

[0127] On ajoute alors du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 100°C d'oxyde de molybdène (4,34 g, ≥99,5%, Sigma-Aldrich®), d'hydroxyde de cobalt (1,03 g, 96%, Alfa Aesar®), d'acide phosphorique à 85 % poids (0,95 g, 99,99%, Sigma-Aldrich®) dans 16 mL d'eau déminéralisée. Après imprégnation à sec de 40 grammes de support A', l'alumine imprégnée est laissée à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 4 heures à température ambiante, puis séchée à 120°C pendant 4 heures. Le catalyseur ainsi obtenu est noté A.

[0128] La composition finale en éléments du catalyseur A, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante : MoO₃ = 9,5 +/- 0,2 % poids, CoO = 1,8 +/- 0,1 % poids et P₂O₅ = 1,3 +/- 0,1 % poids.

[0129] Les rapports molaires Co/Mo et P/Mo sont respectivement de 0,37 et 0,27.

[0130] La surface spécifique du catalyseur A est de 31 m²/g.

[0131] Exemple 2 : Préparation du catalyseur B (conforme)

[0132] On fournit un support B' composé d'alumine sous forme d'extrudés cylindriques de 1,6 mm de diamètre, et présentant une surface spécifique de 78 m²/g et un volume poreux de 0,84 mL/g.

[0133] On ajoute alors du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 100°C de d'oxyde de molybdène (3,67 g, ≥99,5%, Sigma-Aldrich®), d'hydroxyde de cobalt (0,87 g, 96%, Alfa Aesar®), d'acide phosphorique à 85 % poids (0,73 g, 99,99%, Sigma-Aldrich®) dans 24 mL d'eau déminéralisée. Après imprégnation à sec de 40 grammes de support B', l'alumine imprégnée est laissée à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 4 heures à température ambiante, puis séchée à 120°C pendant 4 heures. Le catalyseur ainsi obtenu est noté B.

[0134] La composition finale en éléments du catalyseur B, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante : MoO₃ = 8,2 +/- 0,2 % poids, CoO = 1,5 +/- 0,1 % poids et P₂O₅ = 1,0 +/- 0,1 % poids.

[0135] Les rapports molaires Co/Mo et P/Mo sont respectivement de 0,36 et 0,25.

[0136] La surface spécifique du catalyseur B est de 75 m²/g.

[0137] Exemple 3 : Préparation du catalyseur C (non conforme)

[0138] On fournit un support C' composé d'alumine sous forme de billes de granulométrie comprise entre 2 et 4 mm, et présentant une surface spécifique de 139 m²/g et un volume poreux de 0,97 mL/g.

[0139] On ajoute alors du nickel. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à température ambiante de nitrate de nickel hexahydraté (34,36 g, ≥99,5%, Sigma-Aldrich®) dans 25 mL d'eau déminéralisée. Après imprégnation à sec de 40 grammes de support C', l'alumine imprégnée est laissée à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 4 heures à température ambiante, puis séchée à 120°C pendant 4 heures, et enfin calcinée sous un débit d'air de 1L/h/g à 450°C pendant 4h. Le catalyseur ainsi obtenu est noté C.

[0140] La composition finale en éléments du catalyseur C, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante : NiO = 17,9 +/- 0,3 % poids.

[0141] La surface spécifique du catalyseur C est de 114 m²/g.

[0142] Exemple 4 : Préparation du catalyseur D (non conforme)

[0143] On fournit un support D' composé d'alumine sous forme de billes de granulométrie comprise entre 2 et 4 mm, et présentant une surface spécifique de 194 m²/g et un volume poreux de 0,60 mL/g.

[0144] On ajoute alors du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 100°C de d'oxyde de molybdène (2,24 g, ≥99,5%, Sigma-Aldrich®), d'hydroxyde de cobalt (0,61 g, 96%, Alfa Aesar®), d'acide phosphorique à 85 % poids (0,49 g, 99,99%, Sigma-Aldrich®) dans 17 mL d'eau déminéralisée. Après imprégnation à sec de 40 grammes de support D', l'alumine imprégnée est laissée à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 4 heures à température ambiante, puis séchée à 120°C pendant 4 heures. Le catalyseur ainsi obtenu est noté D.

[0145] La composition finale en éléments du catalyseur D, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante : MoO₃ = 5,2 +/- 0,2 % poids, CoO = 1,1 +/- 0,1 % poids et P₂O₅ = 0,7 +/- 0,1 % poids.

[0146] Les rapports molaires Co/Mo et P/Mo sont respectivement de 0,42 et 0,27.

[0147] La surface spécifique du catalyseur D est de 189 m²/g.

Exemple 5 : Préparation du catalyseur E

[0148] On fournit un support E' identique au support C'.

[0149] On ajoute alors du cobalt et du molybdène. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à température ambiante d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (5,64 g, ≥99,5%, Sigma-Aldrich®), de nitrate de cobalt hexahydraté (5,36 g, ≥99,5%, Alfa Aesar®), dans 28 mL d'eau déminéralisée. Après imprégnation à sec de 40 grammes de support E', l'alumine imprégnée est laissée à maturer en atmosphère

saturée en eau pendant 4 heures à température ambiante, puis séchée à 120°C pendant 4 heures, et enfin calcinée sous un débit d'air de 1L/h/g à 450°C pendant 4h. Le catalyseur ainsi obtenu est noté E.

[0150] La composition finale en éléments du catalyseur E, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante : $\text{MoO}_3 = 10,0 \pm 0,2$ % poids et $\text{CoO} = 3,0 \pm 0,1$ % poids.

[0151] Les rapports molaires Co/Mo et P/Mo sont respectivement de 0,60 et 0.

[0152] La surface spécifique du catalyseur E est de 124 m²/g.

[0153] Exemple 6 : Mise en œuvre des catalyseurs dans un procédé de désulfuration d'essence

[0154] Une essence issue d'une unité de craquage catalytique composée de 25% poids d'oléfines et de 600 ppmS en soufre total est soumise à un traitement en 2 étapes :

[0155] - une première étape d'hydrodésulfuration sélective (HDS) en réacteur adiabatique mettant en œuvre le catalyseur E. Les conditions opératoires de l'étape d'hydrodésulfuration en une étape de la charge essence sont les suivantes : $\text{VVH} = 3 \text{ h}^{-1}$, $P = 2,0 \text{ MPa}$. Un flux d'hydrogène pur est ajouté à la charge en entrée de réacteur tel que $\text{H}_2/\text{HC} = 250 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$. L'effluent est envoyé directement dans le réacteur de la deuxième étape ;

[0156] - une deuxième étape d'hydrodésulfuration de finition (FNS) en réacteur adiabatique mettant en œuvre les catalyseurs A à D. Seul l'effluent provenant de la première étape est traité dans cette seconde étape. Les conditions opératoires de l'étape de finition sont les suivantes : $\text{VVH} = 3 \text{ h}^{-1}$, $P = 2,0 \text{ MPa}$. La température en entrée de réacteur est toujours fixée à 35°C supérieure à la température de l'effluent en sortie de la première étape d'hydrodésulfuration sélective.

[0157] La température d'entre dans le réacteur de la première étape d'hydrodésulfuration sélective est fixée pour obtenir un effluent contenant 10 ppm pds S en soufre total (soit plus de 98% de conversion en soufre total)

[0158] Préalablement à son utilisation, les catalyseurs dans les réacteurs d'hydrodésulfuration sélective et de finition sont sulfurés 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.

[0159] Les propriétés des catalyseurs sont présentées au tableau 1. Les performances en procédé de désulfuration d'essence sont présentées au tableau 2.

[0160] Les résultats illustrent que le procédé selon l'invention d'hydrodésulfuration d'essence permet de diminuer les niveaux de température de traitement de la charge essence dans la première étape d'HDS par rapport à la mise en œuvre de catalyseurs connus de l'art antérieur et donc permet une diminution de la durée de cycle, tout en maintenant des taux de désulfuration élevés et une limitation des pertes en oléfines et

donc un maintien des spécifications produits.

[0161] [Tableaux1]

Catalyseur	A (conforme)	B (conforme)	C (non conforme)	D (non conforme)
% poids MoO ₃	9,5	8,2	0	5,2
% poids CoO	1,8	1,5	0	1,1
% poids NiO	0	0	17,9	0
% poids P ₂ O ₅	1,3	1,0	0	0,7
P/VIB (mol/mol)	0,27	0,25	-	0,27
VIII/VIB (mol/mol)	0,37	0,36	-	0,42
Surface spécifique (m ² /g)	31	75	114	189

[0162] [Tableaux2]

Catalyseur employé dans l'étape de finition	A (conforme)	B (conforme)	C (non conforme)	D (non conforme)
Oléfines entrée étape 1 (% poids)	25,0	25,0	25,0	25,0
Oléfines sortie étape 2 (% poids)	16,7	16,2	16,5	15,3
Hydrogénation globale des oléfines (%)	33,2	35,2	34,0	38,2
Teneur en soufre entrée (ppm pds S)	600	600	600	600
Teneur en soufre sortie (ppm pds S)	10	10	10	10
Température entrée réacteur étape 1 (°C)	228	223	253	219
Température sortie réacteur étape 1 (°C)	239	228	289	222
Température moyenne étape 1 (°C)	234	226	271	221
Température entrée réacteur étape 2 (°C)	274	263	324	257
Température sortie réacteur étape 2 (°C)	300	294	326	295

[0163] La « température moyenne » correspond à la Weight Average Bed Temperature (WABT) selon le terme anglo-saxon consacré, bien connue de l'Homme du métier. La température moyenne est avantageusement déterminée en fonction des systèmes catalytiques, des équipements, de la configuration de ceux-ci, utilisés. La température moyenne (ou WABT) est calculée de la manière suivante :

[0164] [Math.1]

$$WABT = (T_{\text{entrée}} + T_{\text{sortie}})/2$$

[0165] avec $T_{\text{entrée}}$: la température du flux en entrée de la section réactionnelle et T_{sortie} : la température de l'effluent en sortie de section réactionnelle. Sauf indication contraire, la « température moyenne » d'une section réactionnelle est donnée à des conditions de début de cycle.

Revendications

[Revendication 1]

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

a) on met en contact de l'essence, de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant une phase active comprenant un métal du groupe VIB et un métal du groupe VIII au moins en partie sous forme sulfurée, et un support d'oxyde, à une température comprise entre 200°C et 350°C, à une pression comprise entre 0,2 MPa et 5 MPa, avec une vitesse volumique horaire comprise entre 1 h⁻¹ et 20 h⁻¹ et un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m³ par heure et le débit volumique de charge à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards compris entre 10 Nm³/m³ et 1000 Nm³/m³, pour obtenir un effluent partiellement désulfuré ;

b) sans séparation de l'H₂S formé à l'étape a), on met directement en contact l'effluent partiellement désulfuré obtenu à l'issue de l'étape a), et un catalyseur d'hydrodésulfuration de finition à une température comprise entre 250°C et 400°C, à une pression comprise entre 0,2 MPa et 5 MPa, avec une vitesse volumique horaire comprise entre 1 et 20 h⁻¹, pour obtenir un effluent désulfuré, ledit catalyseur d'hydrodésulfuration de finition comprenant une phase active comprenant, de préférence constitué de, au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII au moins en partie sous forme sulfurée, du phosphore, et un support poreux à base d'alumine, la teneur en métal du groupe VIB, mesurée sous forme oxyde, étant comprise entre 1 et 20% poids par rapport au poids total du catalyseur, la teneur en métal du groupe VIII, mesurée sous forme oxyde, étant comprise entre 0,2 et 10% poids par rapport au poids total du catalyseur, et la teneur en phosphore, mesurée sous sa forme P₂O₅ étant comprise entre 0,1 et 5% poids par rapport au poids total du catalyseur, ledit catalyseur présentant une surface supérieure ou égale à 20 m²/g et inférieure à 150 m²/g.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend un ratio molaire entre ledit métal du groupe VIII de la phase active et ledit métal du groupe VIB de la phase active est compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol.

[Revendication 3]

Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend un ratio molaire entre le phosphore et ledit métal du groupe VIB de la phase active est compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol.

- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend une surface spécifique entre 20 m²/g et 110 m²/g.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend du cobalt en tant que métal du groupe VIII et du molybdène en tant que métal du groupe VIB.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend une phase active constituée de molybdène, de cobalt et du phosphore, et un support poreux à base d'alumine, la teneur en cobalt étant comprise entre 0,5 et 5% en poids, mesurée sous la forme oxyde CoO, par rapport au poids total du catalyseur, la teneur en molybdène étant comprise entre 3 et 12% en poids, mesurée sous la forme oxyde MoO₃, par rapport au poids total du catalyseur, une teneur en phosphore comprise entre 0,3 et 3% en poids, mesurée sous la forme oxyde P₂O₅, par rapport au poids total du catalyseur, le ratio molaire entre le cobalt et le molybdène étant compris entre 0,3 et 1,0 mol/mol, le ratio molaire entre le phosphore et le molybdène étant compris entre 0,2 et 0,5 mol/mol, la surface spécifique du catalyseur étant comprise entre 25 m²/g et 90 m²/g.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend un support d'alumine et une phase active comprenant du cobalt et du molybdène, ledit catalyseur contenant une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de cobalt, sous forme CoO, comprise entre 0,1 et 10% poids, et une teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur d'oxyde de molybdène, sous forme MoO₃, comprise entre 1 et 20% poids, avec un rapport molaire cobalt/molybdène compris entre 0,1 et 0,8 mol/mol.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend une surface spécifique comprise entre 60 et 250 m²/g.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température de l'étape b) est supérieure à la température de l'étape a).
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'essence est une essence de craquage catalytique.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 913310
FR 2212556

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		
Y	FR 2 888 583 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 19 janvier 2007 (2007-01-19) * revendications 1, 2, 7, 8 * * figure 1 * * page 8, lignes 10-25 * -----	1-10	C10G65/02 C10G45/08 C10G45/38 B01J23/85 B01J23/74
Y	FR 3 122 105 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 28 octobre 2022 (2022-10-28) * alinéas [0037], [0038], [0040], [0046], [0075] - [0078] * * revendications 1, 5, 8, 11, 15 * -----	1-10	
A	FR 3 116 832 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 3 juin 2022 (2022-06-03) * revendication 1 * -----	1-10	
A	FR 3 014 896 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 19 juin 2015 (2015-06-19) * revendication 1 * * figure 1 * -----	1-10	
A	WO 2022/112077 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 2 juin 2022 (2022-06-02) * revendication 1 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 juin 2023		Ruiz Martínez, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212556 FA 913310**

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 **12-06-2023**
 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
FR 2888583	A1	19-01-2007	CN	1900230 A	24-01-2007
			EP	1746144 A1	24-01-2007
			FR	2888583 A1	19-01-2007
			JP	5138907 B2	06-02-2013
			JP	2007023285 A	01-02-2007
			US	2007012596 A1	18-01-2007

FR 3122105	A1	28-10-2022	FR	3122105 A1	28-10-2022
			WO	2022223482 A1	27-10-2022

FR 3116832	A1	03-06-2022	FR	3116832 A1	03-06-2022
			WO	2022112081 A1	02-06-2022

FR 3014896	A1	19-06-2015	CN	104726132 A	24-06-2015
			EP	2886629 A1	24-06-2015
			FR	3014896 A1	19-06-2015
			KR	20150071665 A	26-06-2015
			RU	2014150770 A	10-07-2016
			US	2015166907 A1	18-06-2015

WO 2022112077	A1	02-06-2022	FR	3116826 A1	03-06-2022
			WO	2022112077 A1	02-06-2022
