



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/01/29
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/09/19
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/06/01
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/09/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/000350
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/072739
(30) Priorités/Priorities: 2001/03/12 (FR01/03358);
2001/04/04 (FR01/04618)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 69/12* (2006.01),
C10G 29/20 (2006.01), *C10G 45/32* (2006.01),
C10G 65/00 (2006.01), *C10G 65/06* (2006.01),
C10G 67/06 (2006.01), *C10G 67/08* (2006.01),
C10G 69/00 (2006.01), *C10G 69/08* (2006.01)

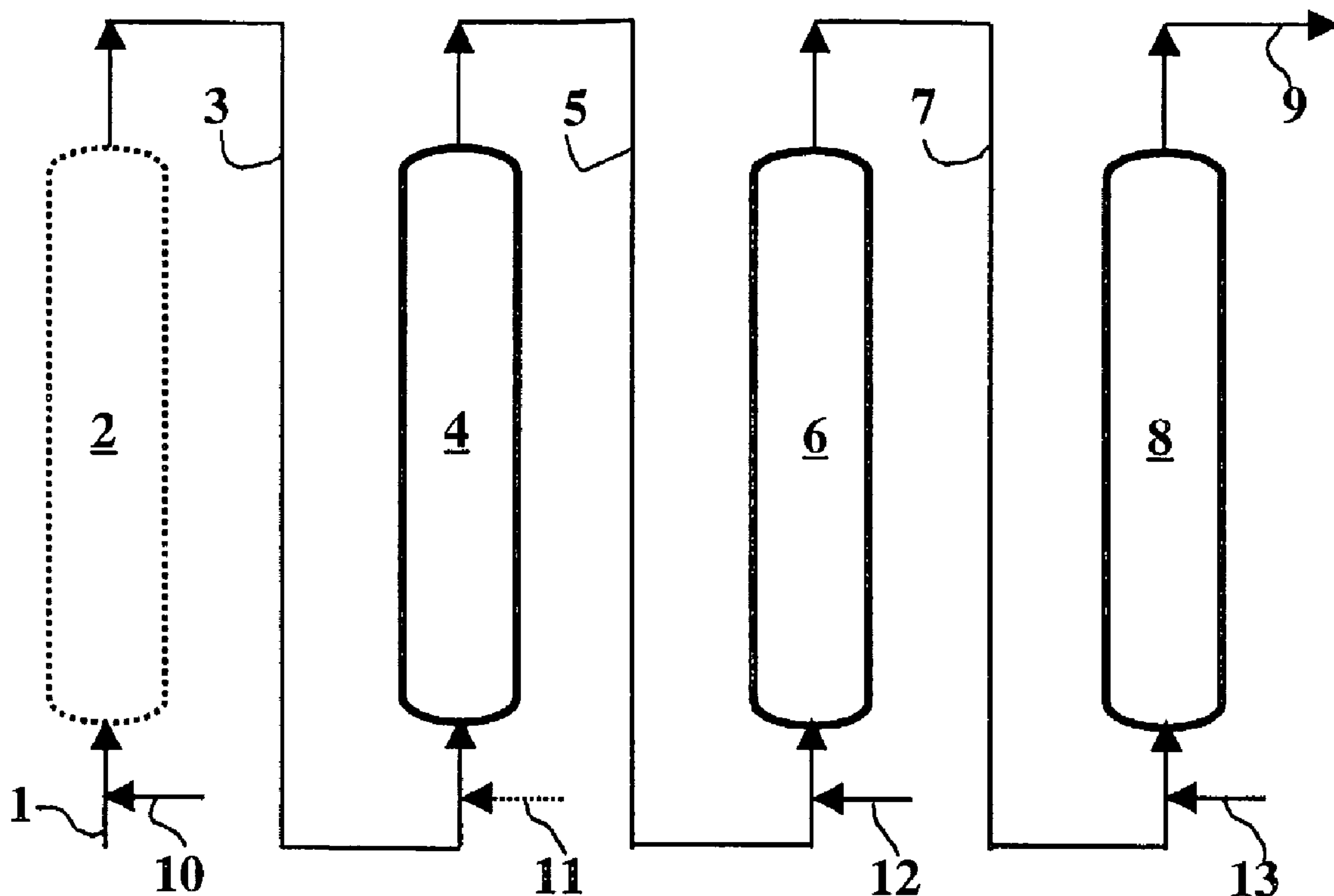
(72) Inventeurs/Inventors:
DEBUISSCHERT, QUENTIN, FR;
UZIO, DENIS, FR;
NOCCA, JEAN-LUC, US;
PICARD, FLORENT, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

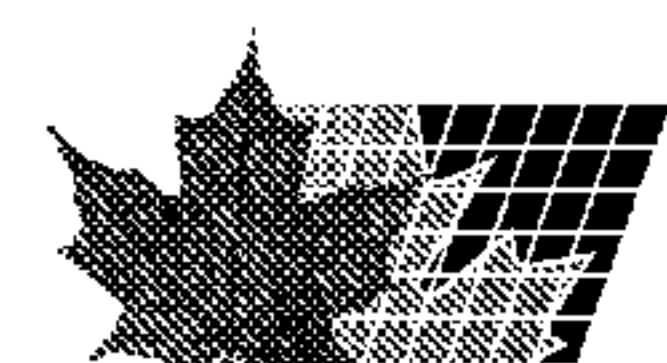
(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'ESSENCE A FAIBLE TENEUR EN SOUFRE

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LOW-SULPHUR PETROL



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre comprenant au moins une étape de transformation des composés soufrés et/ou en un alourdissement des composés soufrés légers, au moins une étape de traitement en présence d'un catalyseur acide et au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de l'essence. Le procédé selon l'invention peut également comprendre éventuellement au moins une étape d'hydrogénation sélective des dioléfines et éventuellement au moins un fractionnement de l'essence obtenue en au moins deux fractions : essence légère et essence lourde.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
19 septembre 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/072739 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :**C10G 69/12**, 69/08(71) Déposant : **INSTITUT FRANCAIS DU PRETOLE**[FR/FR]; 1 et 4 avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Mal-
maison Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/00350

(72) Inventeurs: **DEBUISSCHERT, Quentin**; 7 ter, rue JulesParent, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). **UZIO, Denis**;

4, square Saint Germain, F-78160 Marly le Roi (FR).

NOCCA, Jean-Luc; 1714 Cottage Landing, Houston, TX77077 (US). **PICARD, Florent**; 30, avenue du Champs de

Mars, F-69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR).

(22) Date de dépôt international :

29 janvier 2002 (29.01.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(74) Mandataire : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**;Elmaleh, Alfred, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-
Malmaison Cedex (FR).

(30) Données relatives à la priorité :

01/03358

12 mars 2001 (12.03.2001)

FR

01/04618

4 avril 2001 (04.04.2001)

FR

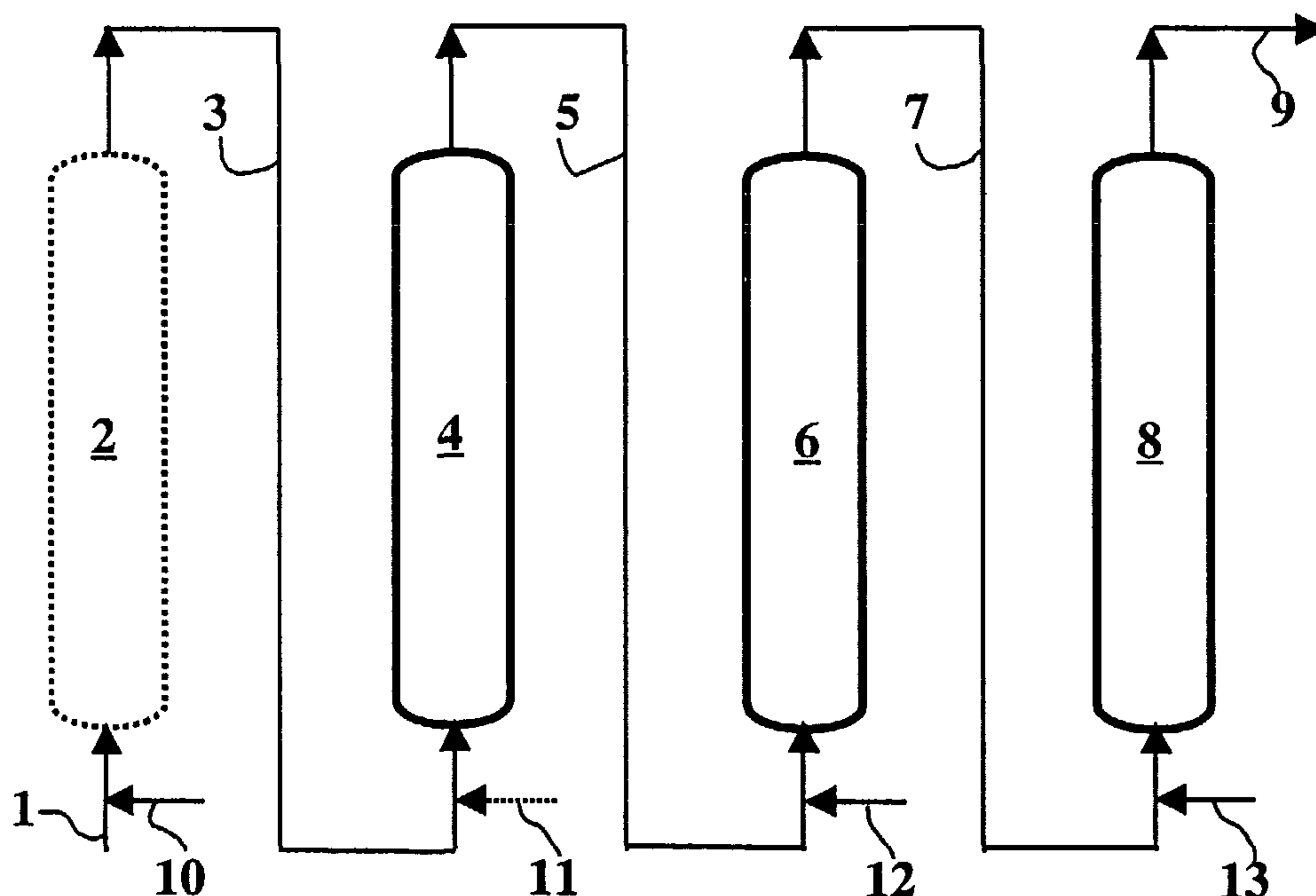
(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LOW-SULPHUR PETROL

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'ESSENCE A FAIBLE TENEUR EN SOUFRE



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing low-sulphur petrol comprising at least one sulphur compound transformation step consisting of the alkylation or adsorption of the sulphur compounds and/or in increasing the weight of the light sulphur compounds; at least one step involving treatment in the presence of an acid catalyst; and at least one step consisting in desulphurising at least one part of the petrol. According to the invention, the method can also optionally comprise at least one step involving the selective hydrogenation of diolefins and, optionally, at least one fractionation of the petrol obtained into at least two fractions: light petrol and heavy petrol.

[Suite sur la page suivante]



WO 02/072739 A1

WO 02/072739 A1



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre comprenant au moins une étape de transformation des composés soufrés et/ou en un alourdissement des composés soufrés légers, au moins une étape de traitement en présence d'un catalyseur acide et au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de l'essence. Le procédé selon l'invention peut également comprendre éventuellement au moins une étape d'hydrogénation sélective des dioléfines et éventuellement au moins un fractionnement de l'essence obtenue en au moins deux fractions : essence légère et essence lourde.

PROCEDE DE PRODUCTION D'ESSENCE A FAIBLE TENEUR EN SOUFRE

5

L'invention concerne un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre comprenant au moins une étape de transformation des composés soufrés consistant en une alkylation ou adsorption des composés soufrés et/ou en un alourdissement des composés soufrés légers, au moins une étape de traitement en présence d'un catalyseur acide et au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de la fraction lourde. Ce procédé permet de valoriser une coupe essence comprenant éventuellement en outre des hydrocarbures à deux trois ou quatre atomes de carbone, en réduisant la teneur en soufre total de ladite coupe à de très faibles niveaux compatibles avec les spécifications actuelles ou à venir. Cette désulfuration est par ailleurs effectuée sans diminution sensible du rendement en essence et en minimisant la diminution de l'indice d'octane.

Art antérieur :

La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue faiblement leur concentration en oléfines mais de façon importante leur concentration en aromatiques (surtout le benzène) et en soufre. Les essences de craquage catalytique, qui peuvent représenter 30 à 50 % du pool essence, présentent des teneurs en oléfines et en soufre élevées. Le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90 %, à l'essence de craquage catalytique (FCC, « Fluid Catalytic Cracking » ou craquage catalytique en lit fluidisé). La désulfuration (l'hydrodésulfuration) des essences et principalement des essences de FCC est donc d'une importance évidente pour l'atteinte des spécifications.

L'hydrotraitement (hydrodésulfuration) de la charge envoyée au craquage catalytique conduit à des essences contenant typiquement 100 ppm de soufre. Les unités d'hydrotraitement de charges de craquage catalytique opèrent cependant dans des conditions sévères de température et de pression, ce qui suppose une

consommation importante d'hydrogène et un investissement élevé. De plus, la totalité de la charge doit être désulfurée, ce qui entraîne le traitement de volumes de charge très importants.

- 5 L'hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des essences de craquage catalytique, lorsqu'il est réalisé dans des conditions classiques connues de l'homme du métier permet de réduire la teneur en soufre de la coupe. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane de la coupe, en raison de la saturation de l'ensemble des oléfines au cours de
10 l'hydrotraitement.

D'autre part, le brevet US-A- 4 131 537 enseigne l'intérêt de fractionner l'essence en plusieurs coupes, de préférence trois, en fonction de leur point d'ébullition, et de les désulfurer dans des conditions qui peuvent être différentes et en présence d'un
15 catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou du groupe VIII. Il est indiqué dans ce brevet que le plus grand bénéfice est obtenu lorsqu'on fractionne l'essence en trois coupes, et lorsque la coupe présentant des points d'ébullition intermédiaires est traitée dans des conditions douces.

- 20 La demande de brevet EP-A-0 755 995 décrit un procédé de désulfuration d'essences de FCC comprenant au moins deux étapes. La première est une hydrodésulfuration catalytique à une température comprise entre 200 et 350°C, avec un taux de désulfuration compris entre 60 et 90 % et est effectuée en présence d'une charge contenant moins de 0,1 % en volume de sulfure d'hydrogène (H₂S). La
25 deuxième, ainsi qu'éventuellement les suivantes, sont également des étapes d'hydrodésulfuration catalytique opérées entre 200 et 300°C et en présence d'une charge comprenant moins de 0,05 % en volume d'H₂S. Le taux de désulfuration est compris entre 60 et 90 % dans cette étape. Dans ce procédé, la concentration en H₂S doit être maintenue à un niveau très faible. En cas de recyclage de l'hydrogène
30 excédentaire il est donc en général nécessaire d'éliminer l'H₂S, par exemple au moyen d'une étape d'absorption aux amines, après la deuxième étape et les suivantes, afin que le gaz de recycle contienne moins de 0,1% volume d'H₂S. Il est également préféré d'éliminer l'H₂S entre la première et la deuxième étape afin de respecter la teneur maximale en H₂S en entrée de la deuxième étape (0,05 %

volume). Pour les essences chargées en soufre, une telle élimination est donc nécessaire compte tenu du taux de desulfuration supérieur à 60 % en première étape

- 5 La demande de brevet EP-A-0 725 126 décrit un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence de craquage dans lequel l'essence est séparée en une pluralité de fractions comprenant au moins une première fraction riche en composés faciles à désulfurer et une seconde fraction riche en composés difficiles à désulfurer. Avant d'effectuer cette séparation, il faut au préalable déterminer la distribution des composés soufrés
10 au moyen d'analyses. Ces analyses sont nécessaires pour sélectionner l'appareillage et les conditions de séparation.

Dans cette demande il est ainsi indiqué qu'une fraction légère d'essence de craquage voit sa teneur en oléfines et son indice d'octane chuter de manière
15 importante lorsqu'elle est désulfurée sans être fractionnée. Par contre, le fractionnement de ladite fraction légère en 7 à 20 fractions suivi d'analyses des teneurs en soufre et en oléfines de ces fractions permet de déterminer la ou les fractions les plus riches en composés soufrés qui sont ensuite désulfurées simultanément ou séparément et mélangées aux autres fractions désulfurées ou
20 non. Une telle procédure est complexe et doit être reproduite à chaque changement de la composition de l'essence à traiter.

Dans le brevet français 2 785 908, il est enseigné l'intérêt de fractionner l'essence en une fraction légère et une fraction lourde puis d'effectuer un hydrotraitement
25 spécifique de l'essence légère sur un catalyseur à base de nickel, et un hydrotraitement de l'essence lourde sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb.

Il a également été proposé, par exemple dans le brevet US-A-5 290 427, des
30 procédés d'hydrotraitement des essences consistant à fractionner l'essence, puis à introduire les fractions à différents niveaux d'un réacteur d'hydrodésulfuration et à convertir les fractions désulfurées sur une zéolithe ZSM-5, afin de compenser la perte d'octane enregistrée au moyen d'une isomérisation. Cette isomérisation est accompagnée d'un craquage de l'essence vers des composés plus légers.

Dans ces procédés, les essences à traiter présentent en général un point initial supérieur à 70°C, et il est nécessaire de traiter séparément l'essence légère (fraction correspondant aux composés de point d'ébullition compris entre les C5 hydrocarbures à 5 atomes de carbone et 70°C) par exemple au moyen d'un adoucissement.

Le brevet US-A-5 318 690 propose un procédé comprenant un fractionnement de l'essence et un adoucissement de l'essence légère, tandis que l'essence lourde est désulfurée, puis convertie sur une zéolithe ZSM-5 et désulfurée à nouveau dans des conditions douces. Cette technique est basée sur une séparation de l'essence brute de façon à obtenir une coupe légère de préférence pratiquement dépourvue de composés soufrés autres que les mercaptans. Ceci permet de traiter ladite coupe uniquement au moyen d'un adoucissement qui enlève les mercaptans.

De ce fait, les oléfines, présentes en quantité relativement importante dans la coupe lourde, sont en partie saturées lors de l'hydrotraitement. Pour compenser la chute de l'indice d'octane liée à l'hydrogénation des oléfines, le brevet préconise un craquage sur zéolithe ZSM-5 qui produit des oléfines, mais au détriment du rendement. De plus, ces oléfines peuvent se recombinaer avec l'H₂S présent dans le milieu pour reformer des mercaptans. Il est alors nécessaire d'effectuer un adoucissement ou une hydrodésulfuration supplémentaire.

La demande de brevet WO 00/15319 décrit un procédé permettant de réaliser simultanément le fractionnement et le traitement d'un naphta léger. Dans ce procédé, la coupe légère contient des mercaptans allant généralement du méthyl-mercaptan aux hexyl-mercaptan. Ces composés soufrés ne sont éliminés de la fraction légère que dans le cas où la colonne de fractionnement contient une section d'hydrodésulfuration en tête de colonne. En l'absence de cette section, il n'est donc pas possible d'éliminer les mercaptans qui soit se retrouvent dans l'essence désulfurée lorsque la fraction légère est recombinae avec la fraction lourde désulfurée, soit peuvent être éliminés avec l'ensemble de la fraction légère, ce qui engendre une perte du rendement en essence après désulfuration.

Le brevet US 6,083,379 décrit un procédé de déulfuration et d'amélioration de l'indice d'octane des essences comprenant un fractionnement de l'essence en au

moins deux coupes, le traitement de la fraction légère en présence d'une zéolithe, un fractionnement de la fraction légère ainsi traitée, le mélange des fractions lourdes obtenues lors des deux étapes de fractionnement et l'hydrodésulfuration du mélange de ces fractions.

5

La demande de brevet WO 94/22980 décrit un procédé de désulfuration d'essence comprenant un fractionnement en deux coupes, la coupe la plus lourde est désulfurée dans un réacteur d'hydrodésulfuration puis traitée en présence d'un catalyseur acide qui permet de compenser la perte d'octane. La coupe la plus légère
10 est également désulfurée au moyen d'une extraction non-hydrogénante des mercaptans.

Le brevet US 5,968,346 décrit un procédé d'hydroconversion d'une charge hydrocarbonnée, permettant d'enlever des impuretés telles que des composés
15 comprenant des hétéroatomes. Ce procédé comprend une première étape d'hydroconversion de l'ensemble de la charge, suivie d'une séparation du liquide et de la vapeur présents dans l'effluent de cette première étape et d'un contactage du gaz avec un liquide. Le mélange des deux fractions liquides issues du contactage et du fractionnement est ensuite traité dans une seconde étape d'hydroconversion en
20 présence d'un catalyseur.

Résumé de l'invention :

La présente invention concerne un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du
25 soufre, de préférence une coupe essence de craquage catalytique ou de cokage (coking selon la terminologie anglosaxonne), ou de pyrolyse, ou encore de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglosaxonne), et de réduire les teneurs en soufre dans ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution sensible du rendement en essence tout en minimisant la diminution de
30 l'indice d'octane due à l'hydrogénation des oléfines. La charge du procédé selon l'invention peut également éventuellement comprendre en plus d'une coupe essence, une coupe C4⁻ comprenant des hydrocarbures à deux, trois ou quatre atomes de carbone.

Le procédé selon l'invention est un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre, à partir d'une coupe essence contenant du soufre (essence initiale). Il comprend au moins les étapes suivantes:

- 5 A) au moins une étape de transformation des composés soufrés présents dans l'essence. Selon une variante, cette transformation est une conversion chimique visant à alourdir, c'est-à-dire à augmenter le poids moléculaire dedit composés soufrés, de préférence essentiellement des
- 10 composés soufrés présentant un point d'ébullition inférieur à celui du thiophène. Elle consiste essentiellement en l'addition des mercaptans sur les oléfines. Cette étape peut être éventuellement réalisée simultanément à l'étape D d'hydrogénation sélective et sur tout ou partie de l'essence initiale, dans le même réacteur ou un réacteur différent. Elle peut également être effectuée de façon séparée sur tout ou partie de l'essence.
- 15 Elle peut aussi être réalisée simultanément à l'étape de fractionnement décrite ci-après lorsque celle ci est présente. Dans cette étape, le thiophène et les composés thiophéniques sont peu ou pas transformés. Selon une autre variante du procédé selon l'invention, l'étape de transformation des composés soufrés est une étape d'alkylation ou
- 20 d'adsorption des composés soufrés choisis dans le groupe constitué par le thiophène, les composés thiophéniques et les mercaptans, de préférence les mercaptans ayant 1 à 6 atomes de carbone. Il est également possible de combiner lesdites variantes, c'est-à-dire de réaliser à la fois un alourdissement des mercaptans légers et une alkylation ou adsorption du
- 25 thiophène, des composés thiophéniques et des mercaptans. Cette étape A est disposée avant ou après le ou les étapes B et/ou D et/ou E décrites ci-après lorsqu'elles sont présentes. Elle peut également être réalisée simultanément, c'est-à-dire par exemple dans une colonne réactive.
- 30 B) au moins une étape de traitement en présence d'un catalyseur acide située avant ou après les étapes A, B, C, D et/ou E, ou simultanément à l'étape C. Le traitement en présence d'un catalyseur acide permet d'obtenir un effluent présentant un indice d'octane plus élevée que la charge de cette étape. Les réactions qui interviennent au cours de cette

étape sont essentiellement des réactions de craquage et/ou d'isomérisation qui conduisent à des oléfines ou des paraffines branchés contribuant à une augmentation de l'indice d'octane. Tout type de catalyseur acide peut éventuellement être utilisé, mais on emploiera de préférence un catalyseur comprenant un alumino-silicate et de manière plus préférée une zéolithe.

C) au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de l'essence traitée à l'étape A et/ou B, et éventuellement fractionnée à l'étape E ou hydrogénée à l'étape D en présence d'au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration ou d'un absorbant ou d'un agent permettant de réaliser un adoucissement extractif.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre en outre :

D) éventuellement au moins une hydrogénation sélective des dioléfinés située avant ou après les étapes A, B, ou E.

E) éventuellement au moins un fractionnement de l'essence obtenue à l'étape A ou B en au moins deux fractions (ou coupes), une fraction légère de préférence pratiquement dépourvue de soufre et contenant les oléfines les plus légères de l'essence initiale (essence légère ou fraction légère), et une fraction lourde dans laquelle de préférence la majeure partie des composés soufrés initialement présents dans l'essence initiale est concentrée (essence ou fraction lourde). Il est également possible de séparer l'essence obtenue à l'étape A ou B ou directement la charge non traitée en plus de deux fractions, c'est-à-dire par exemple une fraction légère, au moins une fraction intermédiaire et une fraction lourde.

F) éventuellement une étape de mélange de la fraction légère obtenue après l'une des étapes A, D ou E et éventuellement d'au moins une fraction intermédiaire issue de l'une des étapes A, B, C ou E avec la fraction lourde désulfurée issue de l'une des étapes A, B, C, ou E. Dans cette étape, de préférence, la totalité de ladite fraction lourde désulfurée est mélangée à

ladite fraction légère, sans séparation du liquide et du gaz contenu dans l'essence lourde après désulfuration, éventuellement un simple strippage par un gaz inerte peut être effectué pour éliminer l'H₂S de l'essence lourde totalement désulfurée. Dans certains cas spécifiques, la valorisation de l'essence légère, de l'essence lourde désulfurée, et éventuellement d'au moins une essence intermédiaire, s'effectue de manière séparée. Il est alors inutile de réaliser cette étape F.

La charge du procédé selon l'invention est une coupe essence contenant du soufre, de préférence une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique, de cokage ou de viscoréduction ou de pyrolyse, dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C₂ ou C₃) jusqu'à environ 250°C, de préférence depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone (C₂ ou C₃) jusqu'à environ 220°C. Le point final de la coupe essence dépend de la raffinerie dont elle est issue et des contraintes du marché, mais reste généralement dans les limites indiquées ci-avant.

Description détaillée l'invention :

Une première réalisation de l'invention concerne un procédé pour la production d'une essence à faible teneur en soufre, comportant la soumission d'une coupe d'essence contenant des composés thiophéniques à au moins une alkylation desdits composés thiophéniques (étape A); au moins un craquage et/ou isomérisation d'hydrocarbures saturés en présence d'un catalyseur acide pour former des oléfines et/ou des paraffines (étape B); et au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de l'essence (étape C); ladite étape B étant mise en œuvre dans un effluent issue de l'étape C, et un effluent issue de l'étape B n'étant pas soumis à d'autres hydrodésulfuration.

8a

Une seconde réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini précédemment, comportant en outre une étape d'hydrogénation sélective de dioléfines (étape D).

Une autre troisième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à l'une quelconque des réalisations précédemment définies, comprenant en outre au moins une étape de fractionnement de l'essence (étape E) en au moins deux fractions. De préférence, le procédé peut comprendre en outre au moins un fractionnement de l'essence en au moins trois fractions.

Une quatrième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à la première réalisation précédemment définie, dans lequel l'étape A consiste essentiellement en une addition de mercaptans sur des oléfines.

Une cinquième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à la première réalisation précédemment définie, dans lequel l'étape A comprend à la fois une alkylation des composés thiophéniques et une addition de mercaptants sur les oléfines, réalisées dans deux sections réactionnelles séparées.

Une sixième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à l'une quelconque des deuxième et troisième réalisations précédemment définies, dans lequel l'étape A est réalisée dans la même section réactionnelle que l'étape d'hydrogénation des dioléfines (étape D).

Une septième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à la troisième réalisation précédemment définie, comprenant en outre une étape de mélange (étape F) d'une fraction légère obtenue après l'une des étapes A à E et éventuellement d'au moins une fraction intermédiaire issue de l'une des étapes A à E avec une fraction lourde désulfurée issue de l'une des étapes A à E. De préférence, la fraction lourde peut être désulfurée en présence d'au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration ou d'un absorbant. Plus préférentiellement, la fraction lourde peut être désulfurée dans deux réacteurs d'hydrodésulfuration

8b

disposés en série et comprenant un catalyseur d'hydrodésulfuration. Encore plus préférentiellement, l' H_2S peut être strippé entre les deux réacteurs d'hydrodésulfuration ou une étape de traitement acide (étape B) peut être intercallée entre les deux réacteurs d'hydrodésulfuration.

Une huitième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à la septième réalisation précédemment définie, dans lequel la fraction lourde désulfurée est strippée au moyen d'un gaz inerte.

Une neuvième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à l'une quelconque des troisième à huitième réalisations précédemment définies, dans lequel au moins une section réactionnelle est interne à la section de fractionnement et choisie dans le groupe constitué par les sections réactionnelles suivantes : transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfines (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés sulfurés.

Une dixième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à l'une quelconque des troisième à neuvième réalisations précédemment définies, dans lequel au moins une section réactionnelle est couplée à la section de fractionnement et choisie dans le groupe constitué par les sections réactionnelles suivantes : transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfines (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés soufrés.

Une onzième réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini à l'une quelconque des troisième à dixième réalisations précédemment définies, dans lequel au moins un effluent issue de l'étape A de transformation des composés soufrés est envoyée dans une deuxième section de fractionnement pour être

séparée en deux fractions, une fraction intermédiaire non traitée ou éventuellement désulfurée (étape C), et une fraction lourde. De préférence, la fraction lourde peut être mélangée à la fraction lourde issue de la première section de fractionnement (étape E) ou de l'étape B de traitement acide, avant désulfuration à l'étape C.

Il est décrit dans la présente invention un procédé permettant l'obtention d'une essence préférentiellement issue d'une unité de craquage catalytique, de cokage ou de viscoréduction ou de pyrolyse et présentant une teneur en soufre limitée. Ledit procédé comprend au moins une étape de transformation des composés soufrés consistant en une alkylation ou adsorption des composés soufrés et/ou en un alourdissement des composés soufrés légers, au moins une étape de traitement en présence d'un catalyseur acide et au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de l'essence. Le procédé selon l'invention peut également comprendre éventuellement au moins une étape d'hydrogénation sélective des dioléfines et éventuellement au moins un fractionnement de l'essence obtenue en au moins deux fractions : essence légère et essence lourde.

La présence simultanée des étapes A de transformation des composés soufrés et B de traitement acide permet d'obtenir à l'étape C une désulfuration très poussée de

l'essence sans diminution excessive du rendement en essence et tout en maintenant un indice d'octane élevé.

Grâce à ce procédé, des taux de désulfuration importants sont atteints, dans des conditions opératoires raisonnables précisées ci-après.

Le point de fractionnement éventuel de l'essence est de préférence limité afin de limiter la présence de composés soufrés, notamment des composés thiophéniques dans l'essence légère, notamment dans le cas où ces derniers ne sont pas transformés par alkylation à l'étape A. En particulier, le thiophène qui forme des azéotropes avec un certain nombre d'hydrocarbures, ne peut pas être facilement séparé des oléfines en C5 et/ou C6.

Dans le cas où un fractionnement est présent, pour permettre de recouvrer une fraction légère comprenant une proportion importante des oléfines légères présentes dans l'essence tout en limitant la teneur en soufre de cette fraction, il est préféré de traiter la charge dans des conditions et sur des catalyseurs qui permettent de transformer les composés soufrés (étape A). Ainsi, les composés soufrés légers et/ou thiophéniques peuvent être transformés en composés soufrés de point d'ébullition plus élevés se retrouvant éventuellement, après la séparation optionnelle, dans au moins une fraction intermédiaire ou dans l'essence lourde. Ces coupes intermédiaires et/ou lourde peuvent ensuite être aisément désulfurées. Il est également possible de transformer les composés soufrés au moyen de l'étape A du procédé selon l'invention disposée après fractionnement. Dans ce cas, une variante plus préférée consiste à disposer une section de fractionnement supplémentaire après l'étape A et à envoyer au moins une coupe, de préférence la coupe lourde, issue de ce fractionnement vers l'étape de traitement acide (étape B) et/ou de désulfuration (étape C).

L'hydrotraitement des essences et en particulier l'hydrodésulfuration s'effectue en présence d'hydrogène dans des conditions telles qu'au moins une partie des oléfines présentes dans la charge à hydrotraiter sont hydrogénées. Ceci entraîne une chute plus ou moins importante de l'indice d'octane de la coupe essence. Le procédé selon l'invention permet au moyen de l'étape A de limiter la teneur en composés soufrés dans la fraction légère de la charge. Il permet donc de manière préférée,

c'est-à-dire lorsqu'un fractionnement est présent, d'éviter l'hydrodésulfuration de cette fraction ou d'effectuer une désulfuration dans des conditions douces, par exemple un adoucissement. Toutefois, il est parfois préféré de ne pas fractionner l'essence avant désulfuration, ou encore de ne traiter que certaines coupes issues d'un fractionnement à l'étape A. De plus, il reste des oléfines dans les fractions intermédiaires et lourdes de l'essence qui peuvent être hydrogénées lors de l'étape de désulfuration. Pour toutes ces raisons, lorsqu'un indice d'octane très élevé est recherché, il est intéressant de compenser la diminution de l'indice d'octane enregistrée lors de la désulfuration au moyen d'une étape de traitement acide en présence d'un catalyseur acide, tel que par exemple une zéolithe.

La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée au 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.

Le procédé selon l'invention s'applique notamment lorsque des taux de désulfuration élevés de l'essence sont requis, c'est à dire lorsque l'essence désulfurée doit contenir au plus 10 % du soufre de l'essence initiale et éventuellement au plus 5 % voire au plus 2 % du soufre de l'essence initiale ce qui correspond à des taux de désulfuration supérieurs à 90 % voire supérieurs à 95 ou encore supérieur à 98 %.

Il s'applique plus particulièrement lorsque ces taux de désulfuration doivent être obtenus tout en limitant la diminution des indices d'octane recherche et moteur. Ainsi, les indices d'octane recherche et moteur (octane number selon la terminologie anglosaxone et ci-après appelés ON) de l'essence obtenue après traitement au moyen du procédé selon l'invention ont une valeur généralement proche ou supérieure de celle de l'essence non-traité. De manière préférée, l'essence issue du procédé selon l'invention présente un indice d'octane recherche ou moteur tel que

$ON \geq (ON)_0 - 1$, de manière plus préférée $ON \geq (ON)_0 - 0,7$, de manière très préférée $ON \geq (ON)_0 - 0,5$, et de manière encore plus préférée $ON \geq (ON)_0$, $(ON)_0$ représentant la valeur de l'indice d'octane recherche ou moteur de la charge (essence initiale ou non-traitée).

5 Le procédé selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes:

10 A) Cette étape consiste en au moins une étape de transformation des composés soufrés présents dans l'essence. Selon une variante, cette transformation est une conversion chimique visant à alourdir, c'est-à-dire à augmenter le poids moléculaire desdits composés soufrés, de préférence essentiellement des composés soufrés présentant un point d'ébullition inférieur à celui du thiophène. Cette étape peut être éventuellement réalisée simultanément à l'étape D d'hydrogénation sélective et sur tout ou partie de l'essence initiale, dans le même réacteur ou un réacteur différent.

15 Elle peut également être effectuée de façon séparée sur tout ou partie de l'essence. Elle peut éventuellement être réalisée simultanément à l'étape de fractionnement décrite ci-après lorsque celle-ci est présente. Dans cette étape, le thiophène et les composés thiophéniques sont peu ou pas transformés. Selon une autre variante du procédé selon l'invention, l'étape

20 de transformation des composés soufrés est une étape d'alkylation ou d'adsorption des composés soufrés choisis dans le groupe constitué par le thiophène, les composés thiophéniques et les mercaptans, de préférence les mercaptans ayant 1 à 6 atomes de carbone. Il est également possible de combiner lesdites variantes, c'est-à-dire de réaliser à la fois un

25 alourdissement des mercaptans légers et une alkylation ou adsorption du thiophène, des composés thiophéniques et des mercaptans. Lesdites variantes peuvent alors être réalisées dans le même réacteur ou dans deux réacteurs différents disposés l'un après l'autre, et entre lesquels est éventuellement intercalé une ou plusieurs autres sections réactionnelles

30 (selon les étapes B, C ou D) ou de fractionnement. Cette étape A peut également être disposée avant ou après les étapes B, D, et/ou éventuellement E décrites ci-après, mais est de préférence située avant l'étape C de désulfuration.

5 B) au moins une étape de traitement en présence d'un catalyseur acide
située avant ou après les étapes A, C, D et/ou E ou réalisée
simultanément à l'étape C. Le traitement en présence d'un catalyseur
acide permet d'obtenir un effluent présentant un indice d'octane plus
élevée que la charge de cette étape. Les réactions qui interviennent au
cours de cette étape sont essentiellement des réactions de craquage et/ou
d'isomérisation qui conduisent à des oléfines ou des paraffines branchés
contribuant à une augmentation de l'indice d'octane. Tout type de
catalyseur acide peut éventuellement être utilisé, mais on emploiera de
10 préférence un catalyseur comprenant un alumino-silicate et de manière
plus préférée une zéolithe.

15 C) au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de
l'essence traitée à l'étape A et/ou B, et éventuellement fractionnée à
l'étape E ou hydrogénée à l'étape D en présence d'au moins un catalyseur
d'hydrodésulfuration ou d'un absorbant ou d'un agent permettant de
réaliser un adoucissement extractif.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre en outre :

20 D) éventuellement au moins une hydrogénation sélective des dioléfinés située
avant ou après les étapes A, B, C ou E.

25 E) éventuellement au moins un fractionnement de l'essence initiale, ou de
l'essence obtenue à l'étape A ou B ou D, en au moins deux fractions (ou
coupes), une fraction légère de préférence pratiquement dépourvue de
soufre et contenant les oléfines les plus légères de l'essence initiale
(essence légère ou fraction légère), et une fraction lourde dans laquelle de
préférence la majeure partie des composés soufrés initialement présents
30 dans l'essence initiale est concentrée (essence ou fraction lourde). Il est
également possible de séparer l'essence obtenue à l'étape A ou B ou
directement la charge non traitée en plus de deux fractions, c'est-à-dire
par exemple une fraction légère, au moins une fraction intermédiaire et
une fraction lourde.

F) éventuellement une étape de mélange de la fraction légère obtenue après l'une des étapes A, B, C, D ou E (étapes A à E) de préférence de l'une des étapes A, B, C ou E, et de manière plus préférée de l'étape A ou C, ou à l'issue d'un fractionnement additionnel et éventuellement d'au moins une fraction intermédiaire issue de l'une des étapes A à E, de préférence de l'étape A ou de l'étape C ou d'un fractionnement additionnel, avec la fraction lourde désulfurée issue de l'une des étapes A à E, de préférence de l'étape A ou de l'étape C. Dans cette étape, de préférence, la totalité de ladite fraction lourde désulfurée est mélangée à ladite fraction légère, sans séparation du liquide et du gaz contenu dans l'essence lourde après désulfuration, éventuellement un simple strippage par un gaz inerte peut être effectué pour éliminer l'H₂S de l'essence lourde totalement désulfurée. Dans certains cas spécifiques, la valorisation de l'essence légère, de l'essence lourde désulfurée, et éventuellement d'au moins une essence intermédiaire, s'effectue de manière séparée. Il est alors inutile de réaliser cette étape F.

Selon une variante du procédé selon l'invention, il est possible d'associer au moins une section réactionnelle à une colonne de fractionnement selon l'étape E. Ladite ou lesdites sections réactionnelles opèrent alors sur au moins une fraction prélevée à l'intérieur de la colonne de fractionnement et l'effluent de la section réactionnelle est renvoyé vers ladite colonne. La ou les sections réactionnelles ainsi couplées à la colonne de fractionnement de l'étape E peuvent être choisies dans le groupe constitué par les sections réactionnelles des étapes suivantes : transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfinés (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés soufrés.

De tels dispositifs comprenant une colonne de fractionnement associés à un réacteur externe et utilisables dans le procédé selon l'invention ont été par exemple décrits pour des applications dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie dans les brevets US 5,177,283, US 5,817,227 et US 5,888,355

Selon d'autres variantes du procédé selon l'invention, il est également possible d'utiliser une colonne réactive à la place de la colonne de fractionnement, c'est-à-dire de placer au moins une desdites sections réactionnelles dans la colonne de fractionnement (section réactionnelle interne à la colonne), de préférence dans une zone ou la concentration en réactif est maximale. Ainsi par exemple, dans le cas de l'étape A de transformation des composés soufrés légers et/ou thiophéniques, la section réactionnelle sera de préférence placée dans une zone présentant la concentration maximale en ces composés.

- 10 Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, la section réactionnelle interne à la colonne est choisie dans le groupe constitué par les sections réactionnelles suivantes : transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfinés (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés soufrés.

De telles colonnes réactives sont connues de l'homme du métier et ont été par exemple décrites dans les brevets ou demandes de brevet US 5,368,691, US 5,523,062, FR 2,737 131, FR 2,737,132, EP-A-0 461 855.

Une autre variante du procédé selon l'invention consiste à la fois à utiliser une colonne réactive comprenant au moins une section réactionnelle et un réacteur externe couplé ou non à la dite colonne. De telles variantes sont par exemple décrites dans la demande de brevet WO 00/15319.

Les variantes décrites précédemment ne sont que des illustrations des variantes possibles du procédé selon l'invention. Le procédé selon l'invention peut en effet être mis en œuvre en combinant des sections réactionnelles soit associé(s) à la colonne de fractionnement, soit interne(s) à ladite colonne, soit externe(s) et non-couplée(s) à ladite colonne en ce sens que l'effluent de ladite ou desdites section(s) réactionnelle(s) n'est pas recyclé vers la colonne de fractionnement.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque le fractionnement selon l'étape E est présent, l'essentiel des oléfines est maintenu dans la fraction légère, éventuellement

dans au moins une fraction intermédiaire ne nécessitant pas de désulfuration trop importante. La teneur en composés soufrés de la fraction légère obtenue après fractionnement est généralement inférieure à 100 ppm, de préférence inférieure à 30 ppm, de manière plus préférée inférieure à 20 ppm et de manière très préférée inférieure à 10 ppm. Lorsque tel n'est pas le cas, la fraction légère est de préférence envoyée dans au moins une section additionnelle de transformation des composés soufrés selon l'étape A, de façon à rendre sa teneur en composés soufrés inférieure à 50 ppm.

10 Un autre avantage réside dans le fait que la teneur résiduelle en composés soufrés de l'essence désulfurée au moyen du procédé selon l'invention est particulièrement basse, et que l'indice d'octane de l'essence est maintenu à un niveau élevé.

Les étapes du procédé selon l'invention sont décrites plus en détail ci après.

15

- transformation des composés soufrés (étape A):

Cette étape consiste selon une première variante à transformer les composés légers du soufre. C'est-à-dire les composés qui à l'issue d'une éventuelle séparation se trouveraient dans l'essence légère, en composés soufrés plus lourds entraînés dans l'essence lourde. De préférence, les composés légers transformés présentent un point d'ébullition inférieur à celui du thiophène. Cette première variante consiste essentiellement en une addition des mercaptans sur les oléfines pour former des composés soufrés plus lourds et s'effectue préférentiellement sur un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII (groupes 8,9 et 10 de la nouvelle classification périodique), ou comprenant une résine. Le choix du catalyseur est réalisé notamment de façon à promouvoir la réaction entre les mercaptans légers et les oléfines, qui conduit à des mercaptans plus lourds.

Cette étape peut être éventuellement réalisée en même temps que l'étape D d'hydrogénation, lorsque celle-ci est présente. Par exemple, il peut être particulièrement avantageux d'opérer, lors de l'hydrogénation des dioléfinés, dans des conditions telles qu'au moins une partie des composés sous forme de mercaptan soient transformés. Ainsi une certaine réduction de la teneur en mercaptans est obtenue. Pour ce faire, on peut utiliser la procédure d'hydrogénation

des diènes décrite dans la demande de brevet EP-A-0 832 958, qui utilise avantageusement un catalyseur à base de palladium, ou celle décrite dans le brevet FR 2 720 754.

Une autre possibilité est d'utiliser un catalyseur à base de nickel identique ou
5 différent du catalyseur de l'étape D, tel que par exemple le catalyseur préconisé dans le procédé du brevet US-A-3 691 066, qui permet de transformer les mercaptans (butylmercaptan) en composés soufrés plus lourds (sulfures).

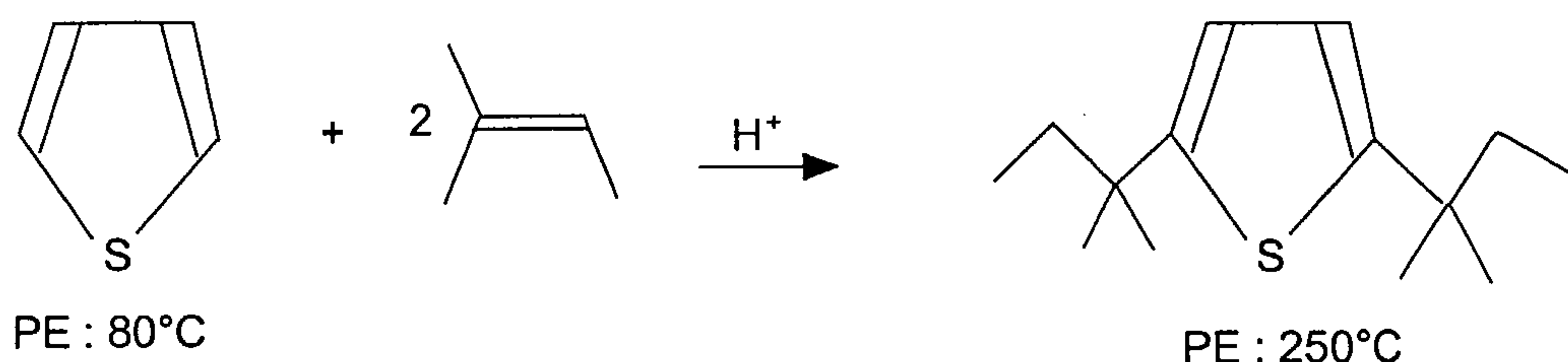
Une autre possibilité pour réaliser cette étape, consiste à hydrogéner au moins en
10 partie le thiophène en thiophane dont le point d'ébullition est supérieur à celui du thiophène (point d'ébullition 121°C). Cette étape peut être réalisée sur un catalyseur à base de nickel, de platine ou de palladium. Dans ce cas les températures sont généralement comprises entre 100 et 300°C et de préférence entre 150 et 250°C. Le rapport H₂/charge est ajusté entre 1 et 20 litres par litres, de préférence entre 3 et 15 litres par litres, pour favoriser si possible en sus l'hydrogénation désirée des
15 composés thiophéniques et minimiser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. La vitesse spatiale est généralement comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 et 4 h⁻¹ et la pression comprise entre 0,5 et 5 MPa, de préférence entre 1 et 3 MPa.

20 Selon une deuxième variante, cette étape consiste à faire passer la charge, éventuellement hydrogénée à l'étape D ou éventuellement une coupe issue du fractionnement à l'étape E, de préférence la fraction légère et/ou éventuellement au moins une fraction intermédiaire issue du fractionnement (étape E) sur un absorbant ou sur un catalyseur présentant une fonction acide qui permet de réaliser
25 essentiellement la réaction d'alkylation du thiophène et des dérivés thiophéniques par les oléfines l'addition des composés soufrés sous forme de mercaptans sur les oléfines. Les conditions d'opération sont ajustées pour réaliser la transformation désirée avec des taux de conversion ou d'adsorption du thiophène et/ou des thiophéniques et/ou des mercaptans légers, de préférence des mercaptans ayant de
30 1 à 6 atomes de carbone, supérieurs à 80 %poids, de préférence supérieurs à 90 %poids, de manière très préférée supérieurs à 95 %poids. D'autres composés tels que COS ou CS₂ peuvent éventuellement également être adsorbés ou convertis.

Pour minimiser l'activité oligomérisante du catalyseur acide éventuellement utilisé, l'essence peut être additivée d'un composé connu pour inhiber l'activité oligomérisante des catalyseurs acides tel que les alcools, les éthers ou l'eau.

Cette transformation peut être par exemple conduite selon les procédures et en utilisant les schémas décrits dans les demandes de brevet français n° 00/08113, et n° 00/10233.

Selon cette variante de l'étape A, l'essence éventuellement hydrogénée ou de préférence la coupe légère et/ou la coupe intermédiaire éventuellement obtenue à l'étape E est traitée dans une section permettant de transformer, de préférence par alkylation ou adsorption, les composés choisis dans le groupe constitué par le thiophène, les composés thiophéniques et les mercaptans. Dans le cas d'une alkylation, les composés thiophéniques contenus dans la coupe 60°C-160°C vont réagir avec des taux de conversion supérieurs à 80 %poids, de préférence supérieurs à 90 %poids, avec les oléfines pour former des alkyls thiophènes selon la réaction suivante pour le thiophène :



Une partie ou la totalité du benzène peut également être éliminée par alkylation avec les oléfines. Ces composés de poids moléculaires plus élevés sont surtout caractérisés par des températures d'ébullition plus élevées que celles qu'ils avaient avant alkylation. Ainsi la température théorique d'ébullition qui est de 80°C se trouve déplacée vers 250°C pour les alkyls thiophènes.

Cette étape d'alkylation est effectuée en présence de catalyseur acide. Ce catalyseur peut être indifféremment une résine, une zéolithe, une argile, toute silice fonctionnalisée ou tout silico-aluminate présentant une acidité, ou tout support greffé de groupes fonctionnels acides. Le rapport du volume de charge injecté sur le

volume de catalyseur est compris entre 0,1 et 10 litre/litre/heure et de préférence entre 0,5 et 4 litre/litre/heure. Plus précisément, cette étape d'alkylation est effectuée en présence d'au moins un catalyseur acide choisi dans le groupe constitué par les silicoaluminates les titanosilicates, les mixtes alumine titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique organosoluble ou aquosoluble (choisi dans le groupe constitué par les alkyls. et/ou les alcoxy. métaux d'au moins un élément tels que titane, zirconium silicium, germanium, étain, tantale, niobium...) sur au moins un oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange) la silice, les silices-alumines, les silices-titane, les silices-zircone ou tout autre solide présentant une acidité quelconque. Un mode particulier de l'invention peut consister à mettre en œuvre un mélange physique d'au moins deux des catalyseurs ci-avant dans des proportions variant de 95/5 à 5/95, préférentiellement de 85/15 à 15/85 et très préférentiellement de 70/30 à 30/70.

La température pour cette étape est généralement comprise entre 10 et 350°C selon le type de catalyseur ou la force de l'acidité. Ainsi pour une résine acide de type échangeuse d'ions, la température est généralement comprise entre 50 et 150°C de préférence entre 50 et 120°C.

Le rapport molaire oléfine sur composés thiophéniques est compris entre 0,1 et 1000 mole/mole de préférence entre 0,5 et 500 mole/mole.

La pression opératoire de cette étape est généralement comprise entre 0,1 et 3 MPa et de préférence telle que la charge se trouve sous forme liquide dans les conditions de température et de pression, soit à une pression supérieure à 0,5 MPa.

L'effluent issu de l'étape A, de transformation des composés soufrés, de préférence d'alkylation ou d'adsorption peut éventuellement être mélangé au moins en partie à une coupe lourde issue du fractionnement à l'étape E.

L'effluent issu de cette étape de transformation des composés soufrés peut également éventuellement être envoyé dans une nouvelle unité de fractionnement pour être séparée en deux fractions, une fraction intermédiaire non traitée ou

éventuellement désulfurée sans être mélangée, et une fraction lourde qui est de préférence mélangée à la fraction lourde issue de l'étape E avant d'être désulfurée à l'étape C.

Par exemple l'effluent D1 issu d'une l'alkylation peut être séparé en :

- 5 - une coupe 60°C-180°C ou 60°C-100°C (coupe D2) dépourvue de tout composé thiophénique qui est recueillie,
 - une coupe dont les températures d'ébullition sont supérieures à 180°C ou 100°C (coupe D3) contenant des composés thiophéniques.
- 10 Lorsqu'il s'agit d'une alkylation, l'étape A peut éventuellement être avantageusement opérée sur la fraction légère issue de l'étape E. En effet, l'alkylation des mercaptans légers présents dans cette fraction facilite alors l'élimination désirée des composés soufrés, mais permet également de diminuer la tension de vapeur (indice RVP ou Reid Vapor Pressure selon la terminologie anglosaxonne) de l'essence finale
- 15 désulfurée.

La totalité de l'effluent D1 issu de ladite unité d'alkylation ou la coupe D3 issu du fractionnement après alkylation peuvent être de préférence mélangées au moins en partie avec une coupe lourde (par exemple la coupe H2) et envoyées dans une

20 section de désulfuration selon l'étape C.

- traitement en présence d'un catalyseur acide (étape B) :

Cette étape permet de compenser la perte d'octane due à l'étape de désulfuration de l'essence totale ou d'une coupe essence (étape C). Elle est placée soit avant

25 ladite étape C de désulfuration, soit après ladite étape. Elle peut éventuellement être mise en œuvre sur la totalité de l'essence avant l'étape de fractionnement et avant ou après l'étape de transformation des composés soufrés (étape A). De manière préférée, elle est située après fractionnement (étape E) lorsque celui-ci est présent, et de manière plus préférée juste avant ou juste après l'étape de désulfuration

30 (étape C). Il est enfin possible de réaliser l'étape B simultanément à l'étape C, soit en disposant un catalyseur acide et un catalyseur d'hydrodésulfuration dans le même réacteur, soit en utilisant un catalyseur bifonctionnel comprenant une phase active en désulfuration telle que décrite à l'étape C, dispersée sur un support comprenant un solide acide tel que par exemple une zéolithe.

Lorsque l'étape de désulfuration est réalisée dans deux réacteurs séparés, il est parfois préféré de disposer l'étape B de traitement acide entre les deux réacteurs de l'étape C. En effet, le second réacteur de désulfuration permet d'enlever les mercaptans éventuellement formés dans l'étape B par recombinaison des oléfines formés dans cette étape avec des composés soufrés. Cette seconde étape de désulfuration peut alors être une hydrodésulfuration catalytique ou un adoucissement, par exemple un adoucissement extractif.

Lorsque l'étape de traitement acide est placée après l'étape de désulfuration, le catalyseur acide choisi pour l'étape de traitement acide présente une acidité contrôlée de manière à limiter le degré de crackage des hydrocarbures. De ce fait, la réaction de craquage est essentiellement limitée aux composés présentant un faible indice d'octane.

De préférence, cette étape de traitement acide réalise un craquage limité des paraffines de faible indice d'octane pour former des produits d'indice d'octane plus élevé. Les réactions mises en jeu sont d'une part le craquage des paraffines présentant les points d'ébullition les plus élevés en paraffines de plus faible point d'ébullition, et le craquage des paraffines de faible indice d'octane. Des oléfines sont également formées lors de ces réactions, ainsi que des paraffines ramifiées via des réactions d'isomérisation. L'ensemble de ces réactions permet donc de compenser la diminution de l'indice d'octane due à l'étape de désulfuration, voire dans certains cas à augmenter cet indice au-delà de l'indice de la coupe ou de l'essence avant désulfuration.

Afin de limiter la désactivation du catalyseur par dépôt d'hydrocarbures, on injecte généralement de l'hydrogène dans le réacteur de traitement acide. Il est également possible d'admettre l'excès d'hydrogène issue d'une étape précédente (par exemple une étape de désulfuration) à l'entrée de cette étape, avec éventuellement un complément d'hydrogène apporté par une alimentation séparée.

Les conditions opératoires de cette étape sont généralement les suivantes : la température est généralement comprise entre 140°C et 500°C, préférentiellement entre 170°C et 480°C ; la pression est généralement comprise entre 0,5 et 15 MPa,

de préférence entre 1 et 10MPa, de manière plus préférée entre 2 et 8 MPa ; la vitesse spatiale exprimée en volume de charge par volume de catalyseur et par heure est généralement comprise entre 0,3 et 15 h⁻¹, de préférence entre 0,5 et 10 h⁻¹ ; le rapport volumique hydrogène sur charge hydrocarbonnée est généralement
5 compris entre 0 et 1000 litres par litres, de préférence entre 10 et 800 litres par litres, de manière plus préférée entre 20 et 500 litres par litres.

Parmi les catalyseurs préférés pour cette étape, on peut citer les silicates, aluminosilicate, les borosilicates, les gallosilicates, et d'une façon générale les
10 metallosilicates. Parmi les aluminosilicates, ceux appartenant à la famille des ZSM (par exemple ZSM-5, ZSM-12, ZSM 22) ou MCM (par exemple MCM-22) sont préférées, ainsi que la zéolithe Y, la mordénite, la zéolithe bêta ou les faujasites. Afin de régler l'acidité de ces matériaux, ils peuvent être éventuellement au moins partiellement désaluminés, ou synthétisés en milieu fluorure.

15 Les catalyseurs de cette étape peuvent également comprendre un métal actif en hydrogénation, de façon à faciliter l'élimination des composés susceptibles d'empoisonner le catalyseur et notamment sa fonction acide. De préférence, un métal du groupe VIII de l'ancienne classification périodique (groupes 8,9,10 de la
20 nouvelle classification) est employé, par exemple un métal noble ou le nickel.

- désulfuration (étape C):

Cette étape peut par exemple être une étape d'hydrodésulfuration réalisée par passage de l'essence lourde ou intermédiaire, en présence d'hydrogène, sur au
25 moins un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIb au moins en partie sous forme sulfure, à une température comprise entre environ 210°C et environ 350°C, de préférence entre 220°C et 320°C, sous une pression généralement comprise entre environ 1 et environ 4 MPa, de préférence entre 1,5 et 3 MPa. La vitesse spatiale du liquide est comprise entre
30 environ 1 et environ 20 h⁻¹ (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 1 et 10 h⁻¹, de manière très préférée entre 3 et 8 h⁻¹. Le rapport H₂/HC est compris entre 100 à 600 litres par litre et préférentiellement entre 300 et 600 litres par litre.

La teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est généralement comprise entre 0,5 et 15 % poids, préférentiellement entre 1 et 10 % poids. La teneur en métal du groupe VIb est généralement comprise entre 1,5 et 60 % poids, préférentiellement entre 3 et 50 % poids.

5

L'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est de préférence le cobalt, et l'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est généralement le molybdène ou le tungstène. Des combinaisons telles que cobalt-molybdène sont préférées. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux, tel que par exemple une alumine, une silice-alumine ou d'autres solides poreux, tels que par exemple de la magnésie, de la silice ou de l'oxyde de titane, seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine. Le catalyseur selon l'invention présente de préférence une surface spécifique inférieure à 190 m²/g, de manière plus préférée inférieure à 180m²/g, et de manière très préférée inférieure à 150 m²/g.

15

Après introduction du ou des éléments et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée sur un mélange contenant déjà les éléments de base), le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit à une oxydation puis à une réduction, soit à une réduction directe, soit à une calcination uniquement. L'étape de calcination est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 et 450 °C, sous un débit d'air. L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du métal de base en métal. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température de préférence au moins égale à 300 °C. La réduction peut aussi être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

25

Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. L'introduction du soufre peut intervenir avant ou après toute étape d'activation, c'est-à-dire de calcination ou de réduction. De préférence, aucune étape d'oxydation du catalyseur n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré a été introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire

30

dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis sulfuré par passage d'une charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut
5 être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

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

La désulfuration de l'essence lourde et/ou d'au moins une essence intermédiaire peut également être réalisée au moyen d'un absorbeur comprenant une masse absorbante, par exemple à base d'oxyde de zinc. Ladite désulfuration peut
20 également être réalisée au moyen d'une combinaison entre une section d'hydrodésulfuration et un absorbeur, de préférence situé après la section d'hydrodésulfuration.

La section de désulfuration peut éventuellement comprendre au moins deux
25 réacteurs en série, avec éventuellement une séparation du gaz contenant de l'H₂S et du liquide entre les deux réacteurs. Il est également possible d'employer deux catalyseurs identiques ou différents disposés dans au moins deux lits à l'intérieur d'un seul réacteur ou dans deux réacteurs comportant un seul ou plusieurs lits de catalyseur. Un ajout intermédiaire d'hydrogène (également appelé quench selon la
30 terminologie anglosaxonne), est également possible entre lesdits réacteur et/ou entre deux lits.

Par exemple, il est possible d'utiliser un catalyseur comprenant du cobalt et du molybdène ou du tungstène associé à un catalyseur comprenant du nickel dans le

même réacteur ou dans deux réacteurs différents disposés en série. De préférence lesdits catalyseurs sont sulfurés.

Un des modes préférés de désulfuration d'au moins une coupe intermédiaire ou lourde ou de l'essence totale consiste par exemple à opérer en deux étapes : une

5 première étape réalisant essentiellement l'hydrogénation des composés soufrés insaturés et une seconde étape réalisant une décomposition des composés soufrés saturés, selon l'un des modes opératoires enseignés dans la demande de brevet EP-A-1 031 622.

10 Il est également possible, de préférence pour les coupes les moins riches en composés soufrés, notamment la coupe légère obtenue après l'étape optionnelle de fractionnement de réaliser un simple adoucissement au moyen de tout procédé d'adoucissement connu de l'homme du métier. Il est ainsi possible d'utiliser un

15 procédé d'adoucissement par oxydation à l'air, éventuellement en présence de cuivre, ou encore par un procédé extractif par contact liquide/liquide, par exemple par une solution de soude. D'autres procédés de conversion catalytique des mercaptans en disulfure peuvent également être utilisés, en combinaison si nécessaire avec un fractionnement supplémentaire après adoucissement.

20 **- hydrogénation des dioléfines (étape D optionnelle):**

L'hydrogénation des diènes est une étape optionnelle qui permet d'éliminer, avant hydrodésulfuration, la presque totalité des diènes présents dans la coupe essence contenant du soufre à traiter. Elle se déroule préférentiellement en première étape

25 du procédé selon l'invention, ou éventuellement sur au moins l'une des coupes obtenues juste après fractionnement à l'étape E. Elle est généralement effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe constitué par le platine, le palladium et le nickel, et un support. On emploiera par exemple un catalyseur à base de nickel ou de palladium déposé sur un support inerte, tel que par exemple de l'alumine, de la silice

30 ou un support contenant au moins 50 % d'alumine.

La pression employée est suffisante pour maintenir plus de 60 %, de préférence 80 %, et de manière plus préférée de 95 % en poids de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre environ 0,4 et environ 5 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa, de manière plus préférée

comprise entre 1 et 4 MPa. La vitesse spatiale horaire du liquide à traiter est comprise entre environ 1 et environ 20 h⁻¹ (volume de charge par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 2 et 10 h⁻¹, de manière très préférée entre 3 et 8 h⁻¹. La température est comprise le plus généralement entre environ 50 et environ 250 °C, et de préférence entre 80 et 220 °C, et de manière plus préférée entre 100 et 200 °C, pour assurer une conversion suffisante des dioléfines. De façon très préférée elle est limitée à 180°C. Le rapport hydrogène sur charge exprimé en litre est généralement compris entre 1 et 50 litres par par litre, de préférence entre 3 et 30 litres, de manière plus préférée entre 8 et 25 litres par litre.

10 Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera le plus généralement sous pression et en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfines. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur comprenant de préférence un lit fixe de catalyseur.

15 Un autre métal peut être associé au métal principal pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène. L'utilisation de telles formules catalytiques a par exemple été revendiquée dans le brevet FR 2 764 299.

L'essence de craquage catalytique peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfines. Après hydrogénation, la teneur en dioléfines est généralement réduite à
20 moins de 3000 ppm, voire moins de 2500 ppm et de manière plus préférée moins de 1500 ppm. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après hydrogénation sélective peut même si nécessaire être réduite à moins de 250 ppm.

Selon une réalisation particulière du procédé selon l'invention, l'étape
25 d'hydrogénation des diènes se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

- séparation de l'essence en au moins deux fractions (étape E optionnelle):

30 Selon une première variante du procédé selon l'invention, l'essence est éventuellement fractionnée en deux fractions :

- une fraction légère contenant une teneur en soufre résiduelle limitée, de préférence inférieure à environ 100 ppm, de manière plus préférée inférieure à environ 50 ppm, de manière très préférée inférieure à environ

20 ppm, et permettant d'utiliser cette coupe sans effectuer autre traitement visant à diminuer sa teneur en soufre, sauf éventuellement une transformation des composés soufrés selon l'étape A, ou un simple adoucissement.

- 5 - une fraction lourde dans laquelle de préférence la majeure partie du soufre initialement présent dans la charge est concentrée.

Cette séparation est réalisée de préférence au moyen d'une colonne de distillation classique appelée aussi splitter. Cette colonne de fractionnement doit permettre de
10 séparer une fraction légère de l'essence contenant une faible fraction du soufre et une fraction lourde contenant de préférence la majeure partie du soufre initialement présent dans l'essence initiale.

Cette colonne opère généralement à une pression comprise entre 0,1 et 2 MPa et de préférence entre 0,2 et 1 MPa. Le nombre de plateaux théoriques de cette colonne
15 de séparation est généralement compris entre 10 et 100 et de préférence entre 20 et 60. Le taux de reflux, exprimé comme étant le rapport du débit liquide dans la colonne divisé par le débit de distillat exprimé en kg/h, est généralement inférieur à l'unité et de préférence inférieur à 0,8.

20 L'essence légère obtenue à l'issue de la séparation contient généralement au moins l'ensemble des oléfines en C5, de préférence les composés en C5 et au moins 20 % des oléfines en C6. Généralement, cette fraction légère présente une faible teneur en soufre, c'est à dire qu'il n'est pas en général nécessaire de traiter la coupe légère avant de l'utiliser comme carburant.

25 Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, l'essence est fractionnée en au moins 3 fractions : une fraction légère, une fraction lourde et au moins une fraction intermédiaire.

Dans le cas où la transformation des composés thiophéniques selon l'étape A est
30 présente dans le procédé selon l'invention, l'essence est de préférence fractionnée en au moins deux coupes présentant les propriétés suivantes :

- une coupe dite légère (coupe L) dont les points d'ébullition sont de préférence inférieurs à environ 60°C. Cette température est donnée à titre

indicatif, il s'agit de préférence de la température maximale pour laquelle la teneur en thiophène est inférieure à 5 ppm,

- au moins une coupe dite lourde (coupe H1) dont les points d'ébullition sont supérieurs à environ 60°C.

5

La coupe légère L est de préférence injectée dans un ballon de séparation gaz liquide afin de séparer l'hydrogène non consommé, et éventuellement l'H₂S présent, des oléfines possédant généralement de 5 à 7 atomes de carbone. Elle peut être ensuite éventuellement traitée selon l'étape C, de préférence au moyen d'un simple adoucissement.

10

La coupe dite lourde H1 c'est-à-dire la coupe dont les températures sont supérieures à environ 60°C est envoyée dans une colonne de distillation ou tout autre procédé de séparation capable de séparer cette coupe en au moins deux coupes:

15

- une coupe intermédiaire I2 dont les points d'ébullition à titre d'exemple sont au minimum de 60°C et au maximum d'environ 120°C voire environ 160°C. Cette coupe peut être traitée à l'étape A et éventuellement B et/ou C du procédé selon l'invention.

20

- une coupe plus lourde H2 dont les points d'ébullition sont généralement supérieurs à environ 160°C ou à environ 120°C.

La coupe lourde H2 dont les températures d'ébullition sont généralement supérieures à environ 150°C voire environ 180°C est envoyée l'étape C de désulfuration.

25

Dans une autre version du procédé selon l'invention, il est également possible de fractionner directement l'essence en au moins trois coupes une coupe légère (L), au moins une coupe intermédiaire (I2) et au moins une coupe lourde (H2) présentant les propriétés décrites ci-avant.

30

La coupe intermédiaire I2 dont les points d'ébullition sont compris entre environ 60°C et environ 120°C ou environ 160°C peut être envoyée dans une unité de transformation des composés soufrés selon l'étape A.

Après l'étape A, les coupes I2 peuvent à nouveau être fractionnées en une coupe intermédiaire I3 et une coupe lourde H3, notamment lorsque l'étape A est une étape d'alkylation des composés thiophéniques. La coupe H3 ainsi obtenue peut éventuellement être mélangée à la coupe H2, de préférence avant désulfuration.

5

Deux variantes possibles du procédé selon l'invention sont illustrées par les figures 1 et 2. Dans la variante de la figure 1, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de fractionnement. La charge 1 est tout d'abord éventuellement et de préférence envoyée dans l'unité 2 d'hydrogénation selon l'étape D. Cette section
10 réactionnelle peut éventuellement comprendre un catalyseur capable à la fois d'hydrogéner les dioléfines (étape D) et d'alourdir les composés soufrés, notamment les mercaptans légers par addition sur les oléfines (étape A, première variante). L'effluent issu de cette section 2 ou la charge, lorsque la section 2 est absente, est envoyée par la conduite 3 vers une section réactionnelle 4 permettant de réaliser
15 l'alkylation des composés thiophéniques (étape A, deuxième variante). L'effluent de la section 4 est ensuite envoyé via la conduite 5 vers une section 6 contenant un catalyseur d'hydrodésulfuration. L'effluent désulfuré issu de cette section (7) est enfin envoyé dans une section réactionnelle contenant un catalyseur acide (section 8) et permettant de réaliser essentiellement un léger craquage et d'autres réactions
20 décrites selon l'étape B, afin d'augmenter l'indice d'octane de l'essence désulfurée. L'hydrogène nécessaire aux sections 2, 6 et 8, peut être amené respectivement par les conduites 10, 12 et 13. Il est éventuellement possible d'amener via la ligne 11 une coupe hydrocarbonnée riche en oléfines issues d'un autre procédé, pour faciliter l'alkylation des composés thiophéniques dans la section 4. L'effluent 9 issu de ce
25 traitement peut être utilisé dans un pool essence car il présente une basse teneur en composés soufrés et un indice d'octane élevé.

Dans la variante de la figure 2, le procédé selon l'invention comprend une étape de fractionnement. La charge 1 est tout d'abord éventuellement et de préférence
30 envoyée dans l'unité 2 d'hydrogénation selon l'étape D. Cette section réactionnelle peut éventuellement comprendre un catalyseur capable à la fois d'hydrogéner les dioléfines (étape D) et d'alourdir les composés soufrés, notamment les mercaptans légers (étape A). L'effluent issu de cette section 2 ou la charge, lorsque la section 2 est absente, est envoyé par la conduite 3 vers une section réactionnelle 4 permettant

de réaliser l'alkylation des composés thiophéniques (étape A). L'effluent de la section 4 est ensuite envoyé via la conduite 5 vers une section 6 de fractionnement (étape E) en trois coupes : une fraction légère non traitée et récupérée via la conduite 12, une fraction intermédiaire récupérée via la conduite 13 puis traitée, une fraction lourde récupérée via la conduite 7 puis traitée. Le traitement de la fraction intermédiaire (13) consiste tout d'abord en un traitement acide (étape B) dans la section 14, puis en une hydrodésulfuration en présence d'un catalyseur dans la section 16 (étape C) de l'effluent issu de la section 14 (effluent 15). Le traitement de la coupe lourde consiste en une hydrodésulfuration en présence d'un catalyseur dans la section 8 (étape C), puis en un traitement acide de l'effluent désulfuré 9 dans la section 10 (étape B). L'hydrogène nécessaire aux sections 2, 8, 10, 14 et 16 peut être ammené respectivement via les conduites 19, 21, 22, 23 et 24. Il est également possible d'amener via la ligne 20 une coupe hydrocarbonnée riche en oléfine issue d'un autre procédé, pour faciliter l'alkylation des composés thiophéniques dans la section 4. Les coupes intermédiaires et lourdes ainsi désulfurées et présentant un indice d'octane élevé grace au traitement acide sont récupérée respectivement via les conduites 17 et 11 et mélangées à la coupe légère 12 pour former une essence désulfurée 18 présentant un haut indice d'octane.

En résumé, l'invention concerne un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre comprenant au moins une étape de transformation des composés soufrés (étape A), au moins une étape de traitement en présence d'un catalyseur acide (étape B) et au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de l'essence (étape C). Ledit procédé peut éventuellement comprendre en outre au moins une étape d'hydrogénation sélective des dioléfines (étape D). il peut éventuellement également comprendre en outre au moins une étape de fractionnement de l'essence (étape E) en au moins deux fractions. Il peut aussi éventuellement comprendre en outre au moins un fractionnement de l'essence en au moins trois fractions.

30

Selon un mode préféré du procédé selon l'invention, l'étape de transformation des composés soufrés (étape A) comprend une alkylation ou une adsorption des composés soufrés. Selon un mode plus préféré, ladite étape consiste essentiellement en une alkylation des composés thiophéniques. Selon un autre mode

préférée, l'étape de transformation des composés soufrés (étape A) consiste essentiellement en une addition des mercaptans sur les oléfines. Selon un mode très préféré, l'étape de transformation des composés soufrés (étape A) comprend à la fois une alkylation des composés thiophéniques et une addition des mercaptans sur les oléfines réalisées dans deux sections réactionnelles séparées. Eventuellement, l'étape d'alourdissement des composés soufrés (étape A) est réalisée dans la même section réactionnelle que l'étape d'hydrogénation des dioléfinés (étape D).

10 Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape de mélange (étape F) de la fraction légère obtenue après l'une des étapes A à E et éventuellement d'au moins une fraction intermédiaire issue de l'une des étapes A à E avec la fraction lourde désulfurée issue de l'une des étapes A à E.

15 Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, l'essence lourde est désulfurée en présence d'au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration ou d'un absorbant. Selon une autre variante, l'essence lourde est désulfurée dans deux réacteurs d'hydrodésulfuration disposés en série et comprenant un catalyseur d'hydrodésulfuration. Dans ce cas, l'H₂S est de préférence strippé entre les deux réacteurs d'hydrodésulfuration. Selon une autre variante du procédé selon l'invention, une étape de traitement acide (étape B) est intercalée entre les deux réacteurs d'hydrodésulfuration. Eventuellement, l'essence lourde désulfurée au moyen de l'une quelconque des variantes décrites est strippée au moyen d'un gaz inerte.

25

Eventuellement, au moins une section réactionnelle du procédé selon l'invention est interne à la section de fractionnement et choisie dans le groupe constitué par les sections réactionnelles suivantes : transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfinés (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés soufrés.

30

Eventuellement, au moins une section réactionnelle est couplée à la section de fractionnement et choisie dans le groupe constitué par les sections réactionnelles

suivantes : transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfinés (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés soufrés.

- 5 Selon l'une des variantes préférées du procédé selon l'invention, au moins un effluent issu de l'étape A de transformation des composés soufrés est envoyée dans une deuxième section de fractionnement pour être séparée en deux fractions, une fraction intermédiaire non traitée ou éventuellement désulfurée (étape C), et une fraction lourde qui est de préférence mélangée à la fraction lourde issue de la
- 10 première section de fractionnement (étape E) ou de l'étape B de traitement acide, avant désulfuration à l'étape C.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'une essence à faible teneur en soufre, comportant la soumission d'une coupe d'essence contenant des composés thiophéniques à au moins une alkylation desdits composés thiophéniques (étape A); au moins un craquage et/ou isomérisation d'hydrocarbures saturés en présence d'un catalyseur acide pour former des oléfines et/ou des paraffines (étape B); et au moins un traitement de désulfuration d'au moins une partie de l'essence (étape C); ladite étape B étant mise en œuvre dans un effluent issue de l'étape C, et un effluent issue de l'étape B n'étant pas soumis à d'autres hydrodésulfuration.
10
2. Procédé selon la revendication 1, comportant en outre une étape d'hydrogénation sélective de dioléfines (étape D).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, comprenant en outre au moins une étape de fractionnement de l'essence (étape E) en au moins deux fractions.
4. Procédé selon la revendication 3, comprenant en outre au moins un fractionnement de l'essence en au moins trois fractions.
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape A consiste essentiellement en une addition de mercaptans sur des oléfines.
- 20 6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape A comprend à la fois une alkylation des composés thiophéniques et une addition de mercaptants sur les oléfines, réalisées dans deux sections réactionnelles séparées.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, dans lequel l'étape A est réalisée dans la même section réactionnelle que l'étape d'hydrogénation des dioléfines (étape D).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, comprenant en outre une étape de mélange (étape F) d'une fraction légère obtenue après l'une des étapes A à E et éventuellement d'au moins une fraction intermédiaire issue de l'une des étapes A à E avec une fraction lourde désulfurée issue de l'une des étapes A à E.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la fraction lourde est désulfurée en présence d'au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration ou d'un absorbant.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la fraction lourde est désulfurée dans deux réacteurs d'hydrodésulfuration disposés en série et comprenant un catalyseur d'hydrodésulfuration.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel de l' H_2S est strippé entre les deux réacteurs d'hydrodésulfuration.
12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel une étape de traitement acide (étape B) est intercallée entre les deux réacteurs d'hydrodésulfuration.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel la fraction lourde désulfurée est strippée au moyen d'un gaz inerte.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 13, dans lequel au moins une section réactionnelle est interne à la section de fractionnement et choisie dans le groupe constitué par les sections réactionnelles suivantes : transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfines (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés sulfurés.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 14, dans lequel au moins une section réactionnelle est couplée à la section de fractionnement et choisie dans le groupe constitué par les sections réactionnelles suivantes :

transformation des composés soufrés (étape A), traitement acide (étape B), désulfuration (étape C), hydrogénation des dioléfines (étape D) éventuellement effectuée simultanément à l'étape A de transformation des composés soufrés.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 15, dans lequel au moins un effluent issue de l'étape A de transformation des composés soufrés est envoyée dans une deuxième section de fractionnement pour être séparée en deux fractions, une fraction intermédiaire non traitée ou éventuellement désulfurée (étape C), et une fraction lourde.

10 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel la fraction lourde est mélangée à la fraction lourde issue de la première section de fractionnement (étape E) ou de l'étape B de traitement acide, avant désulfuration à l'étape C.

1/1

FIG.1

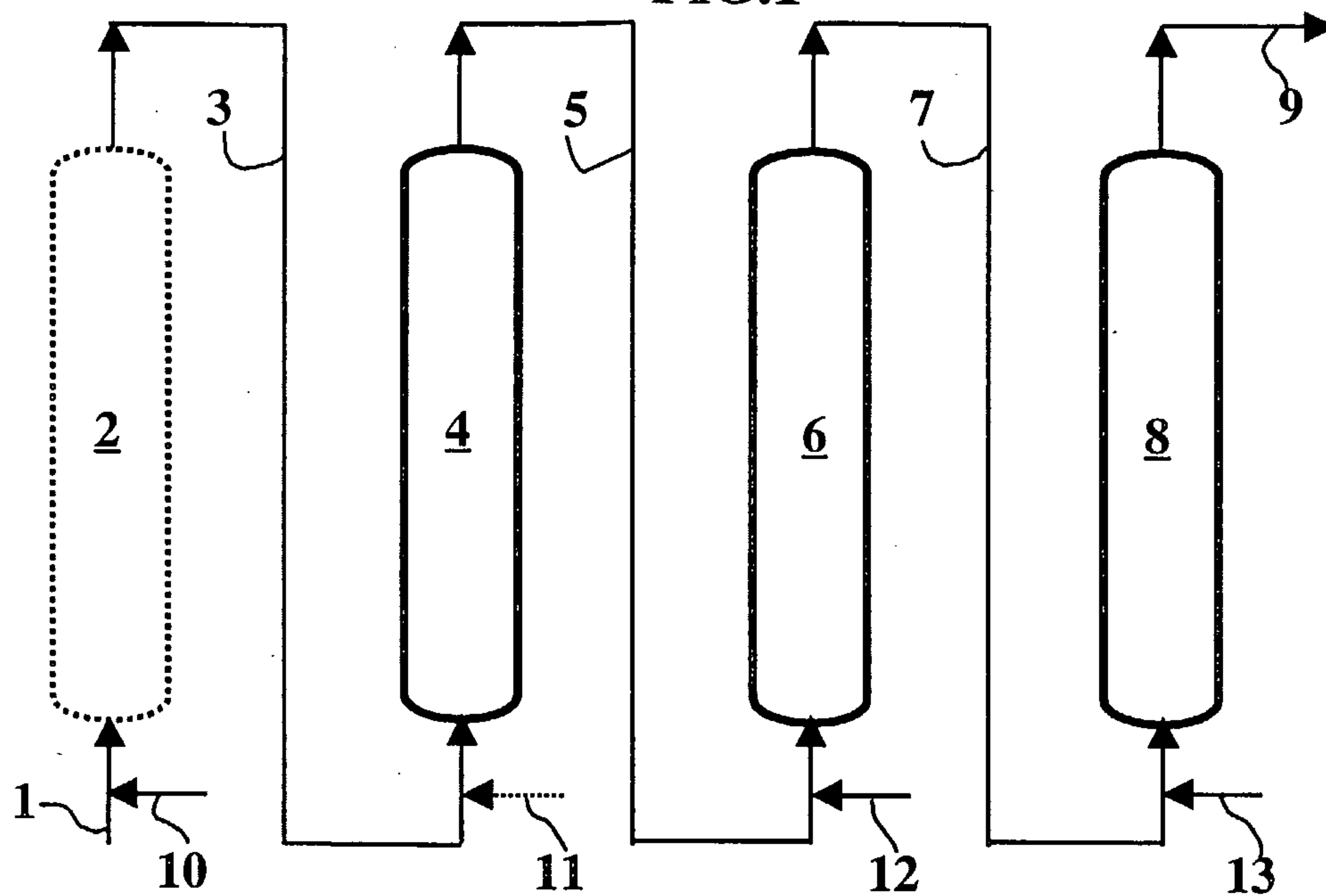


FIG.2

