



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**11.10.2017 Bulletin 2017/41**

(51) Int Cl.:  
**C10G 45/02 (2006.01)** **C10G 65/04 (2006.01)**  
**C10G 65/16 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **17158630.8**

(22) Date de dépôt: **01.03.2017**

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

(71) Demandeur: **IFP Énergies nouvelles**  
**92852 Rueil-Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:  
 • **LOPEZ GARCIA, Clémentina**  
**69540 IRIGNY (FR)**  
 • **LEFLAIVE, Philibert**  
**69780 MIONS (FR)**  
 • **PUCCI, Annick**  
**78290 CROISSY SUR SEINE (FR)**  
 • **NOCCA, Jean-Luc**  
**92500 RUEIL MALMAISON (FR)**

(30) Priorité: **08.04.2016 FR 1653105**

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE ESSENCE**

(57) La présente invention concerne un procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés, des oléfines et des dioléfines, comprenant les étapes suivantes :

- a) on fractionne l'essence de manière à récupérer au moins une coupe essence intermédiaire MCN comprenant des hydrocarbures et dont la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée est inférieure à 60°C;
- b) on désulfure la coupe essence intermédiaire MCN seule et en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfura-

tion et de l'hydrogène de manière à produire une coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée ; et c) on fractionne dans une colonne de fractionnement la coupe essence intermédiaire MCN au moins partiellement désulfurée n'ayant pas subi de traitement catalytique postérieur à l'étape b) de manière à récupérer en tête de la colonne une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans et en fond de la colonne une coupe hydrocarbures contenant des composés soufrés dont des mercaptans.

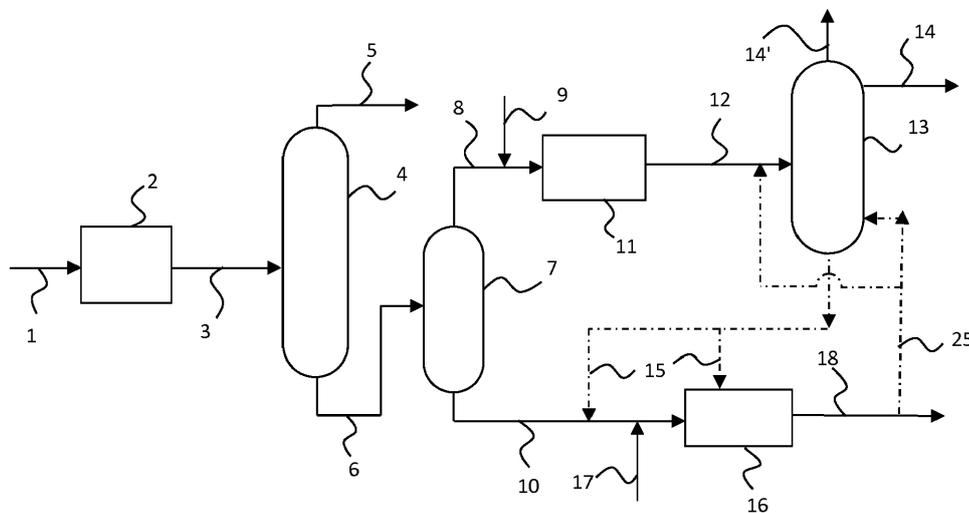


Fig. 1

## Description

**[0001]** La présente invention concerne un procédé pour réduire la teneur en composés soufrés d'une essence de type oléfinique, de manière à produire une essence dite désulfurée. Le procédé selon l'invention permet notamment de produire des coupes essence à basse teneur en mercaptans et en particulier en mercaptans de recombinaison.

## Etat de la technique

**[0002]** La production d'essences répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite que l'on diminue de façon importante leur teneur en soufre à des valeurs n'excédant généralement pas 50 ppm (mg/kg), et préférentiellement inférieures à 10 ppm.

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

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

**[0005]** Parmi les voies possibles pour produire des carburants à faible teneur en soufre, celle qui a été très largement retenue consiste à traiter spécifiquement les bases essences riches en soufre par des procédés d'hydrodésulfuration en présence d'hydrogène et d'un catalyseur.

**[0006]** Les procédés traditionnels désulfurent les essences de manière non sélective en hydrogénant une grande partie des mono-oléfines, ce qui engendre une forte perte en indice d'octane et une forte consommation d'hydrogène. Les procédés les plus récents, tels que le procédé Prime G+ (marque commerciale), permettent de désulfurer les essences de craquage riches en oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane et la forte consommation d'hydrogène qui en résulte. De tels procédés sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1077247 et EP 1174485.

**[0007]** Comme décrit dans les demandes de brevet EP 1077247 et EP 1800748, il est avantageux de réaliser avant l'étape d'hydrotraitement une étape d'hydrogénation sélective de la charge à traiter. Cette première étape d'hydrogénation consiste essentiellement à hydrogéner sélectivement les dioléfines, tout en transformant conjointement par alourdissement les composés soufrés légers saturés (par augmentation de leur poids moléculaire). Ces composés soufrés peuvent avoir un point d'ébullition inférieur au point d'ébullition du thiophène, tels que le méthane-thiol, l'éthane-thiol, le propane-thiol et le diméthylsulfure. Par fractionnement de l'essence issue de l'étape d'hydrogénation sélective, on produit une coupe essence désulfurée légère (ou LCN pour Light Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) composée majoritairement de mono-oléfines à 5 ou 6 atomes de carbone sans perte d'octane, qui peut être valorisée au pool essence pour la formulation de carburant pour véhicules. Dans des conditions opératoires spécifiques, cette hydrogénation réalise sélectivement l'hydrogénation, au moins partielle, voire totale, des dioléfines présentes dans la charge à traiter en composés mono-oléfiniques, qui possèdent un meilleur indice d'octane.

**[0008]** Un autre effet de l'hydrogénation sélective est de prévenir la désactivation progressive du catalyseur d'hydrodésulfuration sélective et/ou d'éviter un bouchage progressif du réacteur dû à la formation de gommages de polymérisation à la surface des catalyseurs ou dans le réacteur. En effet, les composés polyinsaturés sont instables et ont tendance à former des gommages par polymérisation.

**[0009]** La demande de brevet EP 2161076 divulgue un procédé d'hydrogénation sélective des composés polyinsaturés, et plus particulièrement des dioléfines, permettant de réaliser conjointement l'alourdissement des composés soufrés légers comme les mercaptans ou les sulfures. Ce procédé met en oeuvre un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIb et au moins un métal non noble du groupe VIII déposés sur un support poreux.

**[0010]** L'obtention d'une essence à très basse teneur en soufre, typiquement à une teneur inférieure à 10 ppm poids telle que requise en Europe, requiert par ailleurs au moins une étape d'hydrodésulfuration qui consiste à convertir les composés organo-soufrés en H<sub>2</sub>S.

**[0011]** Cependant si cette étape n'est pas correctement contrôlée elle peut entraîner l'hydrogénation d'une partie importante des mono-oléfines présentes dans l'essence et qui a alors pour conséquence une forte diminution de l'indice d'octane de l'essence ainsi qu'une surconsommation d'hydrogène. Un autre problème rencontré lors de l'étape d'hydrodésulfuration est la formation de composés de type mercaptans résultant de la réaction d'addition de l'H<sub>2</sub>S formé dans le réacteur d'hydrodésulfuration sur les mono-oléfines présentes dans la charge essence. Les mercaptans, de formule chimique R-SH, où R est un groupement alkyle, sont également appelés thiols ou mercaptans de recombinaison et représentent généralement entre 20% et 80% poids du soufre résiduel dans les essences désulfurées.

**[0012]** Afin de limiter ces inconvénients, différentes solutions sont décrites dans la littérature pour désulfurer les essences de craquage à l'aide de combinaison d'étapes d'hydrodésulfuration et d'élimination des mercaptans de recombinaison par une technique judicieusement choisie pour éviter l'hydrogénation des mono-oléfines présentes, afin

de préserver l'indice d'octane (voir par exemple US 7799210, US 6960291, US 6387249 et US 2007114156).

**[0013]** Il apparait cependant que si ces combinaisons mettant en oeuvre une étape finale d'élimination des mercaptans de recombinaison sont particulièrement adaptées lorsqu'une très basse teneur en soufre est recherchée, celles-ci peuvent se révéler très coûteuses lorsque la quantité de mercaptans à éliminer est élevée; en effet cela nécessite par

exemple de fortes consommations d'adsorbant ou de solvant.

**[0014]** Parmi les solutions proposées dans la littérature pour produire des essences à teneur en soufre réduite, certaines proposent la séparation par distillation de la coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne). La distillation a comme objectif dans certains brevets (par exemple, les brevets EP 1077247, EP 1174485, US 6596157, US 6913688) d'obtenir 2 coupes : une coupe légère (LCN) et une coupe lourde (HCN ou Heavy Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne). L'essence FRCN peut être traitée en amont de la distillation par exemple par un procédé permettant l'hydrogénation sélective des dioléfinés de l'essence et/ou permettant l'alourdissement des composés soufrés légers, de telle sorte qu'après l'opération de distillation, ces composés soufrés soient récupérés dans la coupe lourde HCN. Les composés soufrés de la coupe lourde sont ensuite éliminés de l'essence par différents procédés, par exemple, via une hydrodésulfuration catalytique effectuée avec un ou plusieurs réacteurs.

**[0015]** D'autres solutions mettent en oeuvre la séparation par distillation de l'essence coupe large FRCN en plus de deux coupes pour produire une essence à teneur en soufre réduite, voire, des très faibles teneur en soufre, de l'ordre de 10 ppm poids. Dans ce type de procédés, les coupes obtenues sont traitées séparément ou en partie ensemble pour l'élimination du soufre organique d'au moins une partie des coupes obtenues, le but étant d'obtenir une essence désulfurée après mélange de toutes ou au moins une partie des coupes traitées.

**[0016]** Par exemple, la demande brevet US2004188327 décrit un procédé qui permet de réduire la teneur en soufre d'une essence FCC en séparant l'essence FRCN par une opération de distillation en trois coupes: une coupe légère, une coupe intermédiaire et une coupe lourde.

**[0017]** La coupe lourde est désulfurée et l'effluent est combiné avec la coupe intermédiaire, l'ensemble étant désulfuré lors d'une seconde étape d'hydrodésulfuration. Il est précisé que les mercaptans contenus dans la coupe légère peuvent être éliminés soit par thioéthérification en amont de la séparation en trois coupes, soit par un traitement caustique en aval.

**[0018]** Le brevet US 6103105 décrit un procédé similaire, l'essence FRCN étant également séparée en trois coupes par une opération de distillation. Il est précisé que la coupe légère représente entre 50 et 80% de l'essence et que la coupe lourde représente de 5 à 20% de l'essence FRCN. Il est également précisé que la coupe intermédiaire et la coupe lourde sont hydrodésulfurées dans un unique réacteur contenant deux lits catalytiques. La coupe lourde est traitée dans le 1<sup>er</sup> lit catalytique et la coupe intermédiaire est ajoutée entre les deux lits de manière à réaliser un co-traitement avec la coupe lourde partiellement désulfurée issue du 1<sup>er</sup> lit dans le 2<sup>ème</sup> lit catalytique. Les auteurs indiquent une élimination presque totale du soufre ainsi qu'une hydrogénation quasi totale des oléfines de la coupe lourde.

**[0019]** Le brevet FR2807061 décrit également un procédé de désulfuration d'essence comprenant une étape d'hydrogénation sélective suivie d'une séparation en au moins trois fractions. La fraction la plus légère est pratiquement exempte de soufre. La fraction la plus lourde est traitée au moins une fois pour désulfurer les composés soufrés insaturés de la coupe. La fraction intermédiaire est caractérisée par une teneur en oléfines et aromatiques relativement faible. Cette coupe subit en partie ou en totalité au moins une étape de désulfuration et de déazotation suivie d'un reformage catalytique.

**[0020]** Le brevet US9260672 décrit un procédé pour production d'essence avec une faible perte d'indice d'octane. Selon les inventeurs, après saturation des dioléfinés, l'essence FRCN est séparée par distillation en une coupe légère de point final 70°C, une coupe intermédiaire (70-90°C) et une coupe lourde (90-210°C). Les mercaptans de la coupe légère sont éliminés avec un traitement caustique dans un équipement connu sous le nom de CFC (ou Continuous Film Contactor selon la terminologie anglo-saxonne). La coupe lourde, contenant des composés soufrés principalement thiophéniques, est désulfurée par un procédé d'hydrodésulfuration catalytique ou d'adsorption réactive. La coupe intermédiaire peut être envoyée vers une unité d'isomérisation ou de reformage catalytique. Optionnellement la coupe intermédiaire peut être co-traitée avec la coupe légère dans un équipement CFC pour réduire la teneur en mercaptans, ou bien, cette coupe peut être co-traitée avec la coupe lourde. Ce procédé ne propose pas de traitement de désulfuration séparé pour la coupe intermédiaire.

**[0021]** Le document US 2004/0195151 divulgue un procédé de désulfuration sélective d'essence FRCN. L'essence FRCN est introduite dans une colonne de distillation réactive permettant à la fois de réaliser un traitement de thioéthérification des mercaptans contenus dans la charge et une séparation en une coupe légère, une coupe intermédiaire et une coupe lourde. La coupe intermédiaire est soutirée par un soutirage latéral et est traitée dans un réacteur de désulfuration.

**[0022]** Le document US 2014/0054198 décrit un procédé pour réduire la teneur en soufre d'un flux d'hydrocarbures, le procédé comprenant la mise en contact d'une essence FRCN avec un catalyseur d'hydrogénation pour hydrogéner au moins une partie des diènes et convertir au moins une partie des mercaptans en thioéthers. Cette essence FRCN est ensuite fractionnée en une fraction légère, une fraction intermédiaire et une fraction lourde. La fraction lourde est

désulfurée dans un procédé d'hydrodésulfuration catalytique. La fraction intermédiaire est mélangée avec de l'hydrogène et une coupe gazole pour former un mélange qui est mis en contact avec un catalyseur dans un réacteur d'hydrodésulfuration puis séparé afin d'obtenir la fraction intermédiaire désulfurée et récupérer la coupe gazole qui est recyclée dans le procédé et éventuellement purgée. Dans ce procédé, l'hydrodésulfuration de la fraction intermédiaire est systématiquement réalisée en mélange avec une coupe gazole ou une partie de la fraction lourde afin de pouvoir utiliser une technologie de type lit ruisselant (Trickle Bed Reactor selon la terminologie anglo-saxonne) ou une distillation réactive (qui permet alors de réaliser l'hydrodésulfuration et la séparation en une seule étape).

**[0023]** L'hydrodésulfuration de la fraction intermédiaire est donc réalisée en milieu triphasique gaz/liquide/solide. L'utilisation d'une coupe gazole en mélange avec la fraction intermédiaire nécessite cependant généralement l'utilisation d'une quantité plus importante de catalyseur que dans le cas où la fraction intermédiaire était traitée seule, le flux à traiter étant plus important.

**[0024]** Un but de la présente invention est de proposer un procédé de désulfuration d'une essence oléfinique qui soit capable de produire, en limitant la perte d'indice d'octane, une essence à basse teneur en soufre total, typiquement inférieure à 30 ppm, ou encore préférentiellement inférieure à 15 ppm poids et également à basse teneur en mercaptans (de recombinaison), c'est-à-dire typiquement inférieure à 15 ppm poids (exprimé en soufre), ou encore préférentiellement inférieure à 5 ppm poids (exprimé en soufre).

### Résumé de l'invention

**[0025]** La présente invention a pour objet un procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés, des oléfines et des dioléfinés, le procédé comprenant les étapes suivantes:

a) on fractionne l'essence de manière à récupérer au moins une coupe essence intermédiaire MCN comprenant des hydrocarbures et dont la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée est inférieure ou égale à 60°C;

b) on désulfure la coupe essence intermédiaire MCN seule et en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et de l'hydrogène, à une température comprise entre 160 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à produire une coupe intermédiaire MCN au moins partiellement désulfurée ; et

c) on fractionne dans une colonne de fractionnement la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée n'ayant pas subi de traitement catalytique postérieur à l'étape b) de manière à récupérer en tête de la colonne une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans et en fond de la colonne une coupe hydrocarbures contenant des composés soufrés dont des mercaptans.

**[0026]** Le procédé selon l'invention permet, grâce à la combinaison des étapes a), b) et c) successives, de produire une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans et à haut indice d'octane. En effet l'étape a) de fractionnement est opérée dans des conditions spécifiques afin de séparer une coupe essence intermédiaire MCN bouillant dans une gamme de température étroite, i.e. la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée (mesurés selon la méthode CSD décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438) est inférieure ou égale à 60°C.

**[0027]** De préférence, la coupe intermédiaire MCN issue de l'étape a) présente une différence de température ( $\Delta T$ ) entre les températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée (mesurés selon la méthode CSD décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438), qui est comprise entre 20°C et 60°C et de manière plus préférée comprise entre 25 et 40°C.

**[0028]** Ladite coupe essence intermédiaire MCN seule, c'est-à-dire sans être mélangée à une quelconque coupe d'hydrocarbures interne ou externe au procédé, est ensuite traitée dans une étape d'hydrodésulfuration (étape b) de manière à convertir les composés soufrés en sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S et dans des conditions permettant de limiter l'hydrogénation des oléfines donc la perte d'indice d'octane. Lors de cette étape b), des mercaptans dits "de recombinaison" se forment par réaction entre les oléfines de la coupe intermédiaire MCN et l'H<sub>2</sub>S. Ces mercaptans de recombinaison qui ont des points d'ébullition plus élevés que ceux des oléfines dont ils sont issus sont ensuite séparés de la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée lors de l'étape c). Dans le cadre de l'invention, le procédé peut comprendre une étape de dégazage de l'H<sub>2</sub>S présent dans l'effluent issu de l'étape b) qui peut être réalisée avant, pendant ou après l'étape c). L'étape c) de séparation des mercaptans de recombinaison est généralement réalisée au moyen d'une colonne de fractionnement qui fournit une coupe de fond chargée en mercaptans et une coupe de tête (essence intermédiaire) à basse teneurs en soufre et en mercaptans, c'est-à-dire avec une teneur en soufre total typiquement inférieure à 30 ppm poids ou encore préférentiellement inférieure 15 ppm poids. Dans le cas où l'effluent

de l'étape b) n'a pas subi d'étape de dégazage pour séparer l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré (stabilisation de l'essence) avant le fractionnement de l'étape c), l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré peuvent être séparés en tête de la colonne de fractionnement c) opérée de sorte que les opérations de stabilisation et de séparation des mercaptans soient alors réalisées dans la même colonne et l'essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans étant alors obtenue par un soutirage latéral situé proche, typiquement quelques plateaux théoriques en dessous de la tête de cette même colonne. Enfin, dans le cas où l'effluent de l'étape b) n'est pas stabilisé ni en amont de l'étape c) ni lors de l'étape c), l'opération de stabilisation pourra être réalisée en aval, sur le flux d'essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans. Le fractionnement à l'étape c) est opéré de préférence de sorte que l'essence intermédiaire de tête présente une différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée (mesurés selon la méthode CSD décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438), qui soit égale à la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN issue de l'étape a). Alternativement, l'étape c) est opérée de sorte que la coupe de tête (essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans) présente une température correspondant à 95% de la masse distillée qui soit inférieure au maximum de 10°C par rapport à la température correspondant à 95% de la masse distillée de la coupe intermédiaire MCN issue de l'étape a).

**[0029]** Lorsque l'étape c) est conduite dans une colonne de séparation (ou fractionnement), le flux de la coupe de fond qui est prélevé soit de manière continue, soit discontinue, peut être traité ensuite par hydrodésulfuration en mélange avec une essence lourde HHCN, plus lourde que la coupe essence intermédiaire MCN.

**[0030]** Le procédé selon l'invention présente l'avantage de produire une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans sans perte notable d'indice d'octane puisque les mercaptans de recombinaison qui sont inévitablement formés dans l'étape de désulfuration b) ne sont pas convertis par une étape d'hydrodésulfuration subséquente mais sont séparés de la coupe essence intermédiaire partiellement désulfurée dans une étape de fractionnement judicieusement choisie.

**[0031]** De préférence la coupe essence intermédiaire MCN issue de l'étape a) présente des températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée (mesurées selon la méthode CSD décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438), qui sont respectivement comprises entre 50 et 68°C et comprises entre 88 et 110°C. Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend les étapes suivantes:

a) on fractionne l'essence en au moins :

- une coupe essence légère LCN;
- une coupe essence intermédiaire MCN comprenant des hydrocarbures et dont la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée est inférieure ou égale à 60°C; et
- une coupe essence lourde HHCN contenant des hydrocarbures;

b) on désulfure la coupe essence intermédiaire MCN seule et en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et de l'hydrogène, à une température comprise entre 160 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à produire une coupe essence intermédiaire MCN au moins partiellement désulfurée ;

c) on fractionne dans une colonne de fractionnement la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée n'ayant pas subi de traitement catalytique postérieur à l'étape b) de manière à récupérer en tête de la colonne une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans et en fond de la colonne une coupe hydrocarbures contenant des composés soufrés dont des mercaptans;

d) on désulfure la coupe essence lourde HHCN seule ou en mélange avec la coupe hydrocarbures de fond issue de l'étape c) en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et d'hydrogène, à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à produire une coupe lourde HHCN au moins partiellement désulfurée.

**[0032]** Dans ce mode de réalisation, l'étape a) peut être réalisée en deux étapes de fractionnement, c'est-à-dire :

- a1) on fractionne l'essence en une coupe essence légère LCN et une coupe essence lourde intermédiaire HCN;
- a2) on fractionne la coupe essence lourde intermédiaire HCN en au moins une coupe essence intermédiaire MCN et une coupe essence lourde HHCN.

**[0033]** Dans ce mode de réalisation particulier, on peut également désulfurer la coupe essence lourde intermédiaire HCN issue de l'étape a1) avant l'étape de fractionnement a2).

**[0034]** Alternativement, l'étape a) est réalisée en une seule étape de fractionnement. De préférence cette étape est effectuée dans une colonne de distillation à paroi divisée.

**[0035]** Dans un mode de réalisation, l'étape a2) est effectuée dans une colonne de distillation à paroi divisée et la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée issue de l'étape b) est envoyée dans ladite colonne de distillation à paroi divisée pour être fractionnée.

**[0036]** Selon un mode de réalisation particulier, la coupe essence légère LCN a une température d'ébullition finale de  $65^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , la coupe essence intermédiaire MCN a une température d'ébullition finale inférieure ou égale à  $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  et la coupe essence lourde HHCN a une température d'ébullition initiale supérieure à  $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

**[0037]** Selon l'invention, l'étape d) met en oeuvre au moins un réacteur d'hydrodésulfuration. De préférence l'étape d) met en jeu un premier et un second réacteur d'hydrodésulfuration disposés en série. De préférence, l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration subit une étape de dégazage de l' $\text{H}_2\text{S}$  formé avant d'être traité dans le second réacteur d'hydrodésulfuration.

**[0038]** Les catalyseurs d'hydrodésulfuration des étapes b) et/ou d) comprennent au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), au moins un élément du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support.

**[0039]** Dans un mode de réalisation particulier, une partie de la coupe essence lourde HHCN désulfurée issue de l'étape d) est recyclée à l'étape c) de manière à favoriser l'entraînement des mercaptans de recombinaison en fond de la colonne de fractionnement. Par exemple on mélange une partie de la coupe essence lourde HHCN désulfurée issue de l'étape d) avec la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée issue de l'étape b) et on fractionne ledit mélange à l'étape c). Alternativement une partie de la coupe essence lourde HHCN désulfurée issue de l'étape d) est envoyée directement dans la colonne de fractionnement de l'étape c).

**[0040]** Avant l'étape a), l'essence peut être traitée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de manière à hydrogéner au moins partiellement les dioléfines et réaliser une réaction d'alourdissement d'une partie des composés soufrés, l'étape a) étant opérée à une température comprise entre 50 et  $250^{\circ}\text{C}$ , à une pression comprise entre 1 et 5 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et  $20 \text{ h}^{-1}$  et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux  $\text{m}^3$  par heure et le débit de charge à traiter exprimé en  $\text{m}^3$  par heure aux conditions standards compris entre  $2 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  et  $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ . Selon l'invention, le catalyseur de l'étape d'hydrogénation est un catalyseur sulfuré comprenant au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et éventuellement au moins un élément du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support.

### Description détaillée de l'invention

**[0041]** Les autres caractéristiques et avantages de l'invention vont apparaître à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence aux figures suivantes:

- Figure 1 est un schéma de principe du procédé selon l'invention;
- Figure 2 est un schéma de principe d'une variante du procédé selon l'invention;
- Figure 3 est un schéma de principe d'une autre variante du procédé selon l'invention ;
- Figure 4 est un schéma de principe d'une autre variante du procédé selon l'invention ;
- Figure 5 est un schéma de principe d'une autre variante du procédé selon l'invention ;

**[0042]** Généralement, les éléments semblables sont dénotés par des références identiques dans les figures.

### - Description de la charge :

**[0043]** Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence oléfinique contenant du soufre, de préférence une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique ou non catalytique, 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 ( $\text{C}_2$  ou  $\text{C}_3$ ) jusqu'à environ  $250^{\circ}\text{C}$ , de préférence depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone ( $\text{C}_2$  ou  $\text{C}_3$ ) jusqu'à environ  $220^{\circ}\text{C}$ , de manière plus préférée depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 4 atomes de carbone jusqu'à environ  $220^{\circ}\text{C}$ . 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  $\text{C}_5$ - $200^{\circ}\text{C}$  ou  $\text{C}_5$ - $160^{\circ}\text{C}$ .

**[0044]** La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) ou non catalytique dépend de la teneur en soufre de la charge traitée, de la présence ou non d'un prétraitement de la charge, 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.

**[0045]** 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.

**[0046]** Par exemple les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à 120°C.

**[0047]** Les espèces soufrées contenues dans les charges traitées par le procédé de l'invention peuvent être des mercaptans ou des composés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes ou les alkyl-thiophènes, ou des composés plus lourds, comme par exemple le benzothiophène. Ces composés hétérocycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés soufrés sont par conséquent éliminés par un hydrotraitement, qui conduit à leur transformation en hydrocarbures et en H<sub>2</sub>S.

#### - Description détaillée du schéma de l'invention:

**[0048]** La présente invention a pour objet un procédé de traitement d'une essence contenant des composés soufrés, des oléfines et des dioléfines, le procédé comprenant les étapes suivantes:

a) on fractionne l'essence de manière à récupérer au moins une coupe essence intermédiaire MCN comprenant des hydrocarbures et dont la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée est inférieure ou égale à 60°C; et

b) on désulfure la coupe intermédiaire MCN seule et en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et de l'hydrogène, à une température comprise entre 160 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à produire une coupe intermédiaire MCN au moins partiellement désulfurée ;

c) on fractionne dans une colonne de fractionnement la coupe intermédiaire au moins partiellement désulfurée n'ayant pas subi de traitement catalytique postérieur à l'étape b) de manière à récupérer en tête de la colonne une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans et en fond de la colonne une coupe hydrocarbure contenant des composés soufrés dont des mercaptans.

**[0049]** Pour obtenir la coupe essence intermédiaire MCN, les conditions de la colonne ou des colonnes de fractionnement sont ajustées de manière à obtenir une coupe d'hydrocarbures dont la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée qui soit inférieur ou égale à 60°C, de manière préférée qui soit comprise entre 20°C et 60°C et de manière encore plus préférée qui soit comprise entre 25 et 40°C.

**[0050]** La température correspondant à 5% de la masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN est de préférence comprise entre 50°C et 68°C et la température correspondant à 95% de la masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN est de préférence comprise entre 88°C et 110°C. Par exemple la coupe essence intermédiaire MCN présente une température correspondant à 5% de la masse distillée qui est égale à 65°C  $\pm$  2°C, de préférence égale à 60°C  $\pm$  2°C et de manière plus préférée égale à 55°C  $\pm$  2°C. De préférence la coupe essence intermédiaire MCN a une température correspondant à 95% de la masse distillée qui est égale à 100°C  $\pm$  2°C, voire égale à 90°C  $\pm$  2°C. La méthode utilisée pour déterminer les températures correspondant à 5% et 95% de la masse distillée est décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438 sous le nom « CSD method » (abréviation de "Conventional Simulated Distillation" selon la terminologie anglo-saxonne) et qui peut être traduite par "Distillation Simulée Conventiennelle".

**[0051]** Dans un mode de réalisation préféré, la coupe essence intermédiaire MCN contient essentiellement des hydrocarbures ayant de 6 à 7 atomes de carbone et majoritairement des hydrocarbures avec 6 atomes de carbone.

**[0052]** Selon un mode de réalisation préférée du procédé de traitement, l'étape de fractionnement

a) est réalisée de manière à séparer trois coupes :

- une coupe essence légère LCN;
- une coupe essence intermédiaire MCN; et
- une coupe essence lourde HHCN.

**[0053]** Le fractionnement de l'essence en trois coupes peut être réalisé en une seule étape de fractionnement ou en plusieurs étapes de fractionnement. Si le fractionnement est réalisé en une seule étape avec une seule colonne, ladite colonne de distillation est de préférence une colonne de distillation à paroi divisée ou Divided Wall Column selon la terminologie anglo-saxonne. Dans le cas où le fractionnement est effectué avec deux colonnes de fractionnement, la

5 séparation sera préférentiellement réalisée de manière à ce que deux coupes soient soutirées de la première colonne : en tête la coupe essence légère LCN et en fond une coupe lourde intermédiaire HCN, la coupe lourde intermédiaire HCN étant ensuite fractionnée dans la deuxième colonne de fractionnement afin d'obtenir en tête la coupe essence intermédiaire MCN et en fond la coupe essence lourde HHCN.

**[0054]** Le point de coupe entre les essences LCN et MCN ou HCN est préférentiellement ajusté de manière à produire une coupe essence légère LCN avec une teneur en soufre typiquement de maximum 15 ppm ou 10 ppm poids. Ainsi le point de coupe entre les coupes essence LCN et MCN pourra être compris entre 50°C et 68°C et préférentiellement entre 50 et 65°C. Dans un mode de réalisation préféré, la coupe légère LCN est une coupe d'hydrocarbures en C5, c'est-à-dire contenant au maximum 5 atomes de carbone.

**[0055]** Selon un mode de réalisation préféré, la coupe essence lourde HHCN soutirée en fond de la colonne de fractionnement ou en fond de la deuxième colonne de fractionnement si deux colonnes sont utilisées pour réaliser le fractionnement en trois coupes, contient généralement des hydrocarbures ayant 7 et plus de 7 atomes de carbone.

**[0056]** Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on désulfure la coupe essence intermédiaire MCN seule (i.e. sans être mélangée à une quelconque autre coupe d'hydrocarbures) en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et de l'hydrogène, à une température comprise entre 160 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standard compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à convertir les produits soufrés en H<sub>2</sub>S.

**[0057]** Cette étape d'hydrodésulfuration vise notamment à convertir les composés du type mercaptans, sulfures et thiophéniques présents dans la coupe essence intermédiaire MCN en H<sub>2</sub>S.

**[0058]** Au cours de cette étape b) a également lieu la réaction de formation de mercaptans de recombinaison par addition de l'H<sub>2</sub>S formé sur les oléfines. De manière générale, les mercaptans de recombinaison ont des températures d'ébullition plus élevées que celles des oléfines dont ils sont issus. Par exemple le 2-méthyl-2-pentène (point d'ébullition en corps pur dans les conditions normales : 67°C) peut former un mercaptan de recombinaison avec 5 atomes de carbone comme le 2-méthyl-2-penthanethiol (point d'ébullition en corps pur dans les conditions normales : 125°C).

**[0059]** Cette propriété est utilisée pour séparer les mercaptans de recombinaison de la coupe intermédiaire MCN partiellement désulfurée conformément à l'étape c) du procédé. Selon l'étape c) du procédé, la coupe intermédiaire MCN après l'étape d'hydrodésulfuration b) est envoyée dans une unité de séparation comprenant au moins une colonne de fractionnement qui est conçue et opérée de manière à fournir en tête de l'unité de fractionnement une essence intermédiaire MCN à faibles teneurs en soufre, c'est-à-dire typiquement inférieure à 30 ppm poids de soufre et de préférence inférieure à 15 ppm poids de soufre et à basse teneur en mercaptans (de préférence inférieure à 15 ppm poids exprimé en soufre). Afin de récupérer les mercaptans en fond de la colonne de fractionnement, cette dernière est préférentiellement opérée selon deux modes :

- soit une coupe plus lourde que la coupe essence intermédiaire MCN, telle que par exemple une partie de l'essence HHCN désulfurée récupérée à l'issue de l'étape d) décrite ci-dessous, est mélangée avec l'essence issue de l'étape b) et le mélange est fractionné selon l'étape c). Alternativement, la coupe lourde est envoyée dans la colonne de fractionnement de l'étape c) à un niveau situé en-dessous du point d'injection de la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée.
- soit la colonne est opérée à reflux total en fond et avec un soutirage discontinu de la coupe de fond contenant les mercaptans (la colonne est alors dite de redistillation (Rerun Column selon la terminologie anglo-saxonne)).

**[0060]** Dans les deux cas, le flux contenant les mercaptans (de recombinaison) soutirés du fond de la colonne, de manière continue ou discontinue, peut avantageusement être traité par hydrodésulfuration en mélange avec l'essence lourde HHCN.

**[0061]** Selon l'invention, l'étape c) est mise en oeuvre de sorte que l'essence intermédiaire de tête à basses teneurs en soufre et en mercaptans présente sensiblement le même intervalle étroit de distillation que celui de la coupe essence intermédiaire MCN avant l'étape de désulfuration b), de sorte que les mercaptans de recombinaison, dont les températures d'ébullition sont plus élevées que celles des oléfines dont ils sont issus, soient entraînés dans le fond de la colonne de distillation. Ainsi l'essence intermédiaire de tête à basses teneurs en soufre et en mercaptans a, de préférence, une différence de température ( $\Delta T$ ) (différence de température correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée (déterminée selon la méthode CSD décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438) qui est égale à la différence de température ( $\Delta T$ ) de la coupe essence intermédiaire MCN de l'étape a). Alternativement, la coupe de tête présente une température correspondant à 95% de la masse distillée (déterminée selon la méthode CSD décrite

dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438) qui est inférieure au maximum de 10°C par rapport à la température correspondant à 95% de la masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN de l'étape a).

**[0062]** Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de dégazage de l'H<sub>2</sub>S et de l'hydrogène (également désignée par le terme "étape de stabilisation") présents dans l'effluent issu de l'étape b) qui peut être réalisée avant, pendant ou après l'étape c). Dans le cas où l'effluent de l'étape b) n'a pas subi d'étape de dégazage pour séparer l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré avant le fractionnement de l'étape c), ceux-ci peuvent être séparés en tête de la colonne de fractionnement c) qui est opérée de sorte que les opérations de stabilisation et de séparation de mercaptans soient alors réalisées simultanément dans la même colonne et de telle manière que l'essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans soit obtenue par un soutirage latéral situé proche de la tête de cette même colonne, typiquement quelques plateaux théoriques en dessous.

**[0063]** Dans un mode de réalisation préférée, lorsque l'étape a) produit trois coupes hydrocarbures dont une coupe lourde HHCN, on désulfure (étape d) la coupe essence lourde HHCN seule ou en mélange avec le soutirage de fond de la colonne de fractionnement décrite dans l'étape c). La désulfuration de la coupe HHCN (seule ou en mélange) peut être réalisée avec un ou deux réacteurs en série. Si la désulfuration se réalise avec un seul réacteur, celui-ci est opéré de manière à obtenir une essence lourde HHCN désulfurée avec une teneur en soufre typiquement inférieure ou égale à 30 ppm poids et de préférence inférieure ou égale à 15 ppm poids.

**[0064]** La désulfuration peut aussi être mise en oeuvre avec deux réacteurs en série, avec ou sans étape de dégazage intermédiaire de l'H<sub>2</sub>S formé au cours dans le premier réacteur. Les réacteurs sont opérés de manière à obtenir après le deuxième réacteur une essence HHCN désulfurée avec une teneur en soufre typiquement inférieure à 30 ppm poids et de préférence inférieure ou égale à 15 ppm poids. La désulfuration de l'essence lourde (seule ou en mélange avec la coupe de fond récupérée à l'étape c)) dans un ou deux réacteurs en série, avec ou sans une étape intermédiaire de dégazage de l'H<sub>2</sub>S, se réalise en présence d'un ou plusieurs catalyseurs d'hydrodésulfuration et de l'hydrogène, à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

**[0065]** En référence à la figure 1 qui représente un mode particulier de l'invention, une charge essence oléfinique par exemple une essence de craquage catalytique décrite ci-dessus est traitée dans une étape optionnelle qui réalise l'hydrogénation sélective des dioléfinés et la conversion (alourdissement) d'une partie des composés mercaptans (RSH) présents dans la charge en thioéthers, par réaction avec des oléfines. Typiquement les mercaptans qui peuvent réagir au cours de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective sont les suivants (liste non exhaustive): méthyl mercaptan, le mercaptan éthylique, n-propyl mercaptan, l'iso-propyl mercaptan, l'iso-butylmercaptan, le tert-butyl mercaptan, le n-butylmercaptan, le sec-butyl mercaptan, l'iso-amyle mercaptan, le n-amyle mercaptan, l' $\alpha$ -méthylbutyl mercaptan, l' $\alpha$ -éthylpropyle mercaptan, le n-hexyle mercaptan, le 2-mercapto-hexane.

**[0066]** A cette fin, la charge essence FRCN est envoyée par la ligne 1 dans un réacteur catalytique d'hydrogénation sélective 2 contenant au moins un lit fixe ou mobile de catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfinés et d'alourdissement des mercaptans.

**[0067]** La réaction d'hydrogénation sélective des dioléfinés et d'alourdissement des mercaptans s'effectue préférentiellement sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et éventuellement au moins un élément du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. L'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

**[0068]** Le support 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.

**[0069]** 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 4 et 12%, et du molybdène à une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO<sub>3</sub>) comprise entre 6% et 18% et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 1 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué d'alumine et dont le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 80%.

**[0070]** Lors de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective, l'essence à traiter est typiquement, mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C, et de préférence entre 80°C et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 20 h<sup>-1</sup>, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (l/l.h). La pression est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 4 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 2 MPa. L'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est typiquement réalisée avec un rapport H<sub>2</sub>/HC compris entre 2 et 100 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge, de manière préférée entre 3 et 30 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge.

**[0071]** La totalité de la charge est généralement injectée à l'entrée du réacteur. Toutefois, il peut être avantageux, dans certains cas d'injecter une fraction ou la totalité de la charge entre deux lits catalytiques consécutifs placés dans le réacteur. Ce mode de réalisation permet notamment de continuer à opérer le réacteur si l'entrée du réacteur se trouve bouchée par dépôts de polymères, de particules, ou de gommages présentes dans la charge.

**[0072]** En référence à l'exemple de la figure 1, un effluent à basses teneurs en dioléfines et mercaptans est soutiré du réacteur 2 par la ligne 3 et est envoyé, selon l'étape a), dans une colonne de fractionnement 4 (ou splitter selon la terminologie anglo-saxonne) configurée pour séparer l'essence en deux coupes : une coupe essence légère LCN (ou essence légère) et une coupe lourde intermédiaire (ou essence lourde intermédiaire) HCN qui est constituée par la fraction lourde complémentaire de l'essence légère. Le point d'ébullition final de la coupe légère est choisie de manière à fournir une coupe essence légère à basse teneur en soufre (teneur en soufre total typiquement inférieure à 30 ppm poids et de préférence inférieure à 10 ppm poids) sans nécessiter une étape d'hydrodésulfuration ultérieure. Ainsi de préférence la coupe essence légère LCN est une coupe hydrocarbure C5<sup>-</sup> (i.e. contenant des hydrocarbures ayant 5 et moins de 5 atomes de carbone par molécule).

**[0073]** La coupe essence lourde intermédiaire HCN 6 qui est de préférence une coupe C6<sup>+</sup> (i.e. contenant des hydrocarbures pouvant avoir 6 et plus de 6 atomes de carbone par molécule) est, selon l'étape a) du procédé, envoyée dans une colonne de fractionnement 7 configurée pour séparer une coupe essence intermédiaire MCN caractérisée par un intervalle étroit de distillation, c'est-à-dire pour laquelle la différence des températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée (déterminés selon la méthode de distillation simulée « CSD » décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438) est inférieure ou égale à 60°C, de manière préférée comprise entre 20°C et 60°C et de manière encore plus préférée comprise entre 25°C et 40°C. Dans un mode de réalisation préféré, la température correspondant à 5% de la masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN est comprise entre 50°C et 68°C et la température correspondant à 95% de la masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN est comprise entre 88°C et 110°C. La coupe essence intermédiaire MCN, a par exemple des températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée de respectivement 60°C et 100°C ou encore de respectivement 65°C et 100°C ou encore respectivement de 55°C et 90°C. La coupe essence intermédiaire MCN peut contenir des hydrocarbures ayant de 5 à 7 atomes de carbone et majoritairement des hydrocarbures avec 6 atomes de carbone.

**[0074]** Comme montré sur la figure 1, la coupe essence intermédiaire MCN est soutirée par la ligne 8 tandis que la coupe lourde de fond complémentaire, dénommée HHCN est extraite de la colonne de fractionnement 7 par la ligne 10.

**[0075]** La coupe de tête 8 (coupe essence intermédiaire MCN) contient encore des composés soufrés du type mercaptan, sulfures et thiophéniques. Selon les points de coupe choisis, ces composés soufrés peuvent être, à titre d'exemple:

- le 2-méthyl-2-propanethiol (Température normale d'ébullition = 64°C),
- le méthyl-ethyl-sulfure (Température normale d'ébullition = 67°C),
- le propanethiol (Température normale d'ébullition = 68°C),
- le thiophène (Température normale d'ébullition = 84°C),
- le 2 méthyl-1-propanethiol (Température normale d'ébullition = 88°C)
- le di-éthyl-sulfure (Température normale d'ébullition = 92°C),
- le thiacyclobutane (Température normale d'ébullition = 95°C),
- le 1-butanethiol (Température normale d'ébullition = 98°C),
- le 2 méthyl-2-butanethiol (Température normale d'ébullition = 99°C)

**[0076]** Conformément à l'invention, la coupe de tête 8 (coupe intermédiaire MCN) est traitée dans une étape b) d'hydrodésulfuration sélective (HDS sélective). Cette étape a pour but, en utilisant un catalyseur décrit ci-après et de l'hydrogène, de convertir en H<sub>2</sub>S et hydrocarbures les composés soufrés de la coupe essence intermédiaire MCN.

**[0077]** La coupe d'hydrocarbures 8 (coupe essence intermédiaire MCN) est mise en contact avec de l'hydrogène apporté par la ligne 9 et un catalyseur d'HDS sélective dans au moins une unité d'hydrodésulfuration 11 qui comporte au moins un réacteur à lit fixe ou mobile de catalyseur. La réaction d'hydrodésulfuration est généralement réalisée à une température comprise entre 160°C et 450°C, sous une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa. La vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence comprise entre 1 et 8 h<sup>-1</sup>. Le rapport H<sub>2</sub>/coupe essence intermédiaire MCN est ajusté en fonction des taux d'hydrodésulfuration désirés dans la gamme comprise entre 50 et 1000 normaux m<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> aux conditions standard. De préférence, le mélange de la coupe essence intermédiaire MCN avec l'hydrogène mis en contact avec le catalyseur dans l'étape b) est intégralement en phase vapeur. De préférence la température est comprise entre 200°C et 400°C, et de manière très préférée entre 200°C et 350°C. De préférence la pression est comprise entre 1 et 3 MPa.

**[0078]** Le catalyseur d'HDS sélective mis en oeuvre sous forme sulfurée, comprend au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), au moins un élément du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry

and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le cobalt. L'élément du groupe VIb est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène. Le catalyseur pourra par exemple être un catalyseur tel que décrit dans les brevets FR2840315, FR2840316, FR2904242 ou FR3023184.

**[0079]** Le support 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.

**[0080]** Il est à noter que l'hydrogène apportée par la ligne 9 peut être de l'hydrogène frais (make-up selon terminologie anglo-saxonne), soit de l'hydrogène dit "de recycle" provenant d'une étape du procédé, en particulier de l'étape d). De préférence l'hydrogène de la ligne 9 est de l'hydrogène frais.

**[0081]** L'étape b) d'hydrodésulfuration génère dans le réacteur 11 du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) qui réagit avec les oléfines de la coupe intermédiaire MCN pour former des mercaptans dits de recombinaison qui, lorsqu'ils ne sont pas éliminés, sont responsables de la présence de soufre résiduel dans la coupe intermédiaire MCN partiellement désulfurée. Cette réduction de la teneur en mercaptans de recombinaison pourrait être réalisée par hydrodésulfuration catalytique au moyen d'un réacteur supplémentaire ou en employant un second lit catalytique mais au prix d'une hydrogénation des mono-oléfines présentes dans la coupe intermédiaire MCN et qui aurait alors pour conséquence une forte diminution de l'indice d'octane de ladite coupe ainsi qu'un surplus de consommation d'hydrogène.

**[0082]** Selon l'étape c) du procédé selon l'invention, l'effluent issu de l'étape b) est envoyé dans une colonne de fractionnement 13 conçue et opérée pour séparer en tête de colonne une essence intermédiaire 14 à basse teneur en soufre et à basse teneur en mercaptans (de recombinaison), c'est-à-dire avec une teneur en soufre typiquement inférieure à 30 ppm poids et une teneur en mercaptans typiquement inférieure à 15 ppm poids et une coupe de fond 15 qui contient des composés soufrés du type mercaptans générés lors de l'étape b) et dont le point d'ébullition est supérieur au point final d'ébullition de la coupe essence intermédiaire MCN issue de l'étape de fractionnement a).

**[0083]** De préférence, la coupe de tête 14 soutirée de la colonne 13 a un intervalle de distillation étroit correspondant à celui de la coupe essence intermédiaire MCN récupérée à l'étape a), c'est-à-dire caractérisée par une différence de température ( $\Delta T$ ) (différence entre les températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée déterminés selon la méthode de distillation simulée « CSD » décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438) qui est sensiblement égale à la différence de température ( $\Delta T$ ) de la coupe essence intermédiaire MCN issue de l'étape a).

**[0084]** Selon un autre mode de fonctionnement la coupe de tête soutirée en tête de la colonne 13 est caractérisée par une température correspondant à 95% de la masse distillée (déterminé selon la méthode de distillation simulée « CSD » décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438) qui est inférieure au maximum de 10°C par rapport à la température correspondant à 95% de la masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN issue de l'étape a).

**[0085]** Ainsi lorsque la coupe de tête a une différence de température ( $\Delta T$ ) qui est sensiblement égale ou inférieure à celle de la coupe MCN dont elle est issue, ladite coupe de tête contient une teneur très faible en mercaptans de recombinaison car ces derniers, qui ont généralement une température d'ébullition supérieure à la température finale de la coupe de tête, sont entraînés dans la coupe de fond.

**[0086]** Comme indiqué dans la figure 1, l'étape c) peut être réalisée en employant une colonne dite de redistillation (Rerun Column selon la terminologie anglo-saxonne) qui est opérée à reflux total en fond et avec un soutirage discontinu de la coupe de fond 15 contenant les mercaptans de recombinaison. On notera par ailleurs que dans l'exemple de la figure 1 la colonne de fractionnement 13 est conçue et opérée pour réaliser de manière concomitante le dégazage de l' $H_2$  (non réagi) et l' $H_2S$  qui sont soutirés (par la ligne 14') par le sommet de la colonne de fractionnement et la séparation de l'essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans 14 qui est soutirée par un soutirage latéral situé proche, typiquement quelques plateaux théoriques en dessous de la tête de cette même colonne.

**[0087]** Alternativement, comme représenté également à la figure 1, une coupe plus lourde que la coupe essence intermédiaire MCN peut également être utilisée dans l'étape c) pour faciliter l'entraînement des mercaptans de recombinaison en fond de la colonne. Cette coupe plus lourde 25 peut, soit être mélangée avec la coupe intermédiaire partiellement désulfurée issue de l'étape b), soit être directement injectée dans la colonne 13 en dessous du point d'entrée de la coupe intermédiaire partiellement désulfurée 12. De manière préférée la coupe plus lourde sera une partie de la coupe HHCN désulfurée, stabilisée ou non, recyclée par la ligne 25.

**[0088]** Le flux soutiré du fond de la colonne 13 (via la ligne 15) peut, soit alimenter directement le réacteur 16 de l'unité d'hydrodésulfuration sélective, soit être mélangé avec la coupe HHCN (issue de l'étape a) et le mélange étant envoyé dans l'unité d'hydrodésulfuration sélective.

**[0089]** Lorsque le flux soutiré du fond de la colonne 13 est directement envoyé dans le réacteur d'hydrodésulfuration, il peut être injecté entre deux lits catalytiques du réacteur 16 de sorte qu'il est utilisé comme fluide de trempe (Quench selon la terminologie anglo-saxonne). Cette étape d) d'hydrodésulfuration sélective permet ainsi de convertir les composés soufrés de la coupe HHCN et les mercaptans de recombinaison formés à l'étape d'hydrodésulfuration b) en  $H_2S$  et hydrocarbures. L'étape d) d'hydrodésulfuration sélective est opérée en présence d'hydrogène amené par la ligne 17

et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration sélective qui comprend au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), au moins un élément du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le cobalt.

**[0090]** L'élément du groupe VIb est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène. Le catalyseur pourra par exemple être un catalyseur tel que décrit dans les brevets FR2840315, FR2840316, FR2904242 ou FR3023184.

**[0091]** La réaction d'hydrodésulfuration est généralement réalisée à une température comprise entre 200°C et 450°C, sous une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa. La vitesse spatiale liquide est généralement comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence comprise entre 1 et 8 h<sup>-1</sup>. Le rapport H<sub>2</sub>/coupe HHCN qui est ajusté en fonction des taux d'hydrodésulfuration désirés est dans la gamme comprise entre 50 et 1000 normaux m<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> aux conditions standards.

**[0092]** De préférence la température est comprise entre 200°C et 400°C, et de manière très préférée entre 200°C et 350°C. De préférence la pression est comprise entre 0,5 et 3 MPa.

**[0093]** A l'issue de l'étape d), on soutire de l'unité d'hydrodésulfuration sélective, par la ligne 18, une coupe d'hydrocarbures HHCN désulfurée qui présente typiquement une teneur en soufre total inférieure à 30 ppm poids, de préférence inférieure à 15 ppm poids.

**[0094]** Cette coupe d'hydrocarbures HHCN désulfurée constitue avantageusement une base pour la formulation de carburant de type essence seule ou en mélange avec la coupe essence légère LCN et/ou l'essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans.

**[0095]** La figure 2 représente un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention qui se distingue de celui de la figure 1 par la mise en oeuvre d'une étape optionnelle d'hydrodésulfuration intermédiaire lorsque l'étape a) permet de séparer la charge essence en trois coupes hydrocarbures au moyen de l'enchaînement de deux fractionnements en deux coupes. Dans ce cas, un premier fractionnement est réalisé de manière à ce que deux coupes soient obtenues : la coupe essence légère LCN et une coupe essence lourde intermédiaire HCN. La coupe lourde intermédiaire HCN est ensuite au moins partiellement désulfurée dans l'étape optionnelle d'hydrodésulfuration puis fractionnée dans la deuxième colonne de fractionnement afin d'obtenir la coupe essence intermédiaire MCN et la coupe essence lourde HHCN en fond de cette même colonne.

**[0096]** Ce mode de fonctionnement présente l'avantage de désulfurer partiellement la coupe essence lourde intermédiaire HCN et de permettre ainsi d'opérer les étapes d'hydrodésulfuration b) et d) dans des conditions opératoires moins sévères que celles nécessaires dans les mêmes réacteurs dans le cas de la Figure 1 de manière à limiter l'hydrogénation des oléfines.

**[0097]** En référence à la figure 2, la coupe essence lourde intermédiaire HCN est traitée dans une unité d'hydrodésulfuration qui comprend au moins un réacteur 19 équipé d'un lit fixe ou mobile de catalyseur d'hydrodésulfuration. Comme pour tout traitement d'hydrodésulfuration, la coupe HCN est mise en contact avec de l'hydrogène et le catalyseur.

**[0098]** L'effluent HCN soutiré du réacteur 19 est ensuite, conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, fractionné dans la colonne 7 pour produire la coupe essence intermédiaire MCN et la coupe lourde HHCN. Les étapes b) à d) sont identiques à celles décrites en référence à la figure 1.

**[0099]** La figure 3 représente un autre exemple de mode de réalisation du procédé selon l'invention dans lequel l'étape d) est réalisée dans une unité d'hydrodésulfuration sélective comprenant deux réacteurs 16 et 24 disposés en série. Une telle unité peut être opérée avec ou sans étape de dégazage intermédiaire de l'H<sub>2</sub>S formé dans le premier réacteur 16 de la série. De préférence l'étape d) est opérée avec une étape dégazage intermédiaire de l'H<sub>2</sub>S.

**[0100]** Comme indiqué à la figure 3, l'effluent 18 soutiré du premier réacteur d'hydrodésulfuration 16 est envoyé dans une unité 20 configurée pour séparer l'H<sub>2</sub>S de l'effluent 18. Dans l'exemple de la figure 3, l'effluent 18 est mis en contact avec un gaz tel que de l'hydrogène (apporté par la ligne 26) dans une colonne de stripage de l'H<sub>2</sub>S de laquelle on soutire en tête de colonne un flux gazeux 21 contenant de l'hydrogène et de l'H<sub>2</sub>S et en fond de colonne un effluent 22 épuré en H<sub>2</sub>S. Il est à noter que le flux gazeux 21 peut être avantageusement traité pour séparer l'hydrogène de l'H<sub>2</sub>S de manière à produire un flux d'hydrogène purifié qui peut être recyclé dans une unité d'hydrodésulfuration, par exemple dans le premier réacteur d'hydrodésulfuration 16. Pour l'étape d'élimination de l'H<sub>2</sub>S il est également possible d'utiliser, en place d'une unité de stripage, un dispositif d'absorption utilisant par exemple des amines.

**[0101]** L'effluent 22 épuré en H<sub>2</sub>S est ensuite envoyé dans un second réacteur d'hydrodésulfuration 24 dans lequel il est mis en contact avec de l'hydrogène (ligne 23) et un catalyseur d'hydrodésulfuration sélective tel que déjà décrit ci-dessus de manière à produire une coupe d'hydrocarbures HHCN à très faible teneur en soufre. Il est à noter que la coupe de fond de la colonne de fractionnement décrite dans l'étape c), peut être envoyée soit vers l'entrée du réacteur 16, soit à l'entrée du réacteur 24 pour être désulfurée.

**[0102]** Il est à souligner que l'étape d) peut bien entendu employer une unité d'hydrodésulfuration sélective comprenant plus de deux réacteurs agencés en série, qui est mise en oeuvre avec ou sans étape d'élimination de l'H<sub>2</sub>S de l'effluent

entre deux étapes successives d'hydrodésulfuration.

**[0103]** La figure 4 montre une autre forme de réalisation du procédé selon l'invention dans laquelle l'étape a) de fractionnement de l'essence en trois coupes est effectuée en une seule étape de fractionnement, au moyen d'une colonne de distillation à paroi divisée ou "Divided Wall Column" selon la terminologie anglo-saxonne. Ce type de colonne est bien décrit dans la littérature par exemple dans la publication Chemical Engineering and Processing, 49 (2010) pp 559-580. A titre d'exemple, ce type de colonne permet de séparer trois produits de volatilité différente dans une seule colonne de fractionnement au lieu de mettre en oeuvre deux colonnes en série, ce qui permet d'économiser en coûts d'énergie et d'investissements. Les brevets US 2003/0116474 A1, US 6,927,314 B1 et US 7,947,860 B2 illustrent des applications de ce type de colonne pour fractionner des essences en au moins 3 coupes.

**[0104]** Le principe d'une colonne à paroi divisée est d'installer à l'intérieur d'une colonne de fractionnement, une paroi verticale dans une partie médiane verticale de la colonne. Cette paroi de séparation se prolonge entre les côtés opposés de la surface intérieure de la colonne. Un joint installé entre la paroi verticale et la surface intérieure de la colonne assure l'étanchéité de la paroi divisée de sorte que les fluides ne peuvent pas passer horizontalement d'un côté à l'autre de la colonne. La paroi verticale intérieure divise la partie centrale de la colonne en deux zones ou chambres de fractionnement parallèles (équivalentes à deux colonnes de fractionnement). Chaque zone de fractionnement peut contenir des équipements classiques de mise en contact vapeur-liquide tels que des plateaux, des garnissages ou les deux, selon le design de la colonne.

**[0105]** Dans le mode de réalisation de la figure 4, la colonne 27 comprend deux chambres de fractionnement 28 et 28' séparées par une paroi verticale de partition 29 agencée dans une section centrale de la colonne qui s'étend à la fois sur une portion de la section de rectification et sur une portion de la section d'épuisement de la colonne. De la colonne de distillation à paroi divisée 27, on soutire directement la coupe essence légère LCN 5 en tête de colonne, la coupe essence lourde HHCN 10 en fond de colonne et la coupe essence intermédiaire MCN 8 au moyen d'un soutirage latéral situé dans une chambre de fractionnement 28'.

**[0106]** La figure 5 représente un mode de réalisation alternatif du procédé dans lequel l'étape a) de fractionnement en trois coupes est réalisée en deux étapes avec deux colonnes de fractionnement dont la deuxième colonne est une colonne de distillation à paroi divisée et dans lequel l'étape c) de fractionnement de la coupe MCN contenant des mercaptans de recombinaison est effectuée également dans la colonne de distillation à paroi divisée.

**[0107]** En référence à la figure 5, la charge essence 1, après l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est fractionnée dans une première colonne 4 configurée pour séparer la coupe essence légère LCN 4 en tête de colonne et la coupe essence lourde intermédiaire HCN 6 en fond de colonne. La coupe essence lourde intermédiaire HCN 6 est ensuite envoyée dans une colonne de distillation à paroi divisée 30 qui comprend deux chambres de fractionnement 31 et 31' qui sont séparées par une paroi verticale 32 qui s'étend à la fois sur toute la section de rectification et éventuellement également sur une partie de la section d'épuisement de la colonne. Des exemples de principe de ce type de colonne sont illustrés dans les brevets US 5,755,933, US 3,314,879, US 3,412,016.

**[0108]** Comme indiqué sur la figure 5, la charge HCN 6 est envoyée dans le chambre de fractionnement 31 d'où l'on extrait la coupe essence intermédiaire MCN 8 en tête de ladite chambre 31. La coupe essence intermédiaire MCN 8 est ensuite désulfurée dans le réacteur d'hydrodésulfuration 11, conformément à l'étape b). L'effluent 12 issu du réacteur 11 est envoyé par la ligne 33 dans la deuxième chambre de fractionnement 31' de la colonne 30 qui est opérée pour séparer les composés soufrés du type mercaptans de manière à produire une essence intermédiaire MCN à basse teneur en soufre et en mercaptans qui est soutirée en tête de la chambre de fractionnement 31'. Les mercaptans sont alors entraînés dans la section d'épuisement de la chambre 31' et soutirés en mélange avec la coupe HHCN en fond de colonne via la ligne 29. La coupe essence lourde HHCN chargée en composés soufrés est, selon l'étape d), hydrodésulfurée afin de fournir une coupe HHCN à basse teneur en soufre.

#### **Exemple : Hydrodésulfuration d'une essence FCC selon l'exemple de la figure 1**

**[0109]** Le tableau 1 présente les caractéristiques d'une essence FCC traitée par le procédé selon la figure 1 de la présente invention. Dans cet exemple on présente des résultats sans la mise en oeuvre du réacteur d'hydrogénation sélective 2.

**[0110]** Une essence FRCN est fractionnée pour obtenir une coupe essence légère LCN et une coupe essence lourde intermédiaire HCN. La coupe essence lourde intermédiaire HCN est ensuite fractionnée, comme proposé selon l'invention, en une coupe essence intermédiaire MCN et une essence lourde HHCN. Les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les charges et effluents sont les suivantes :

- Masse volumique selon la méthode NF EN ISO 12185
- 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.
- Distillation selon la méthode CSD distillation simulée « CSD » décrite dans le document Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438.

EP 3 228 683 A1

• La teneur en oléfines, composés à haut indice d'octane, est mesurée indirectement par la méthode ASTM D1159, dite indice de brome.

Tableau 1 : Caractéristiques des coupes FCC HCN, MCN et HHCN de la Figure 1

	Ligne 6 HCN	Ligne 8 MCN	Ligne 10 HHCN
Masse volumique à 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.791	0.711	0.82
Teneur en soufre organique (ppm S)	1279	481	1543
Teneur en mercaptans (ppm S) Distillation Simulée	13	23	10
5% masse distillée (°C)	69	58	100
10% masse distillée (°C)	74	62	111
30% masse distillée (°C)	113	72	140
50% masse distillée (°C)	143	75	162
70% masse distillée (°C)	172	83	182
90% masse distillée (°C)	207	96	208
95% masse distillée (°C)	220	100	218
99.5% masse distillée (°C)	235	104	233

**[0111]** Selon l'exemple de la figure 1, la coupe essence intermédiaire MCN est une coupe dont la température à 5% de masse distillé est de 58°C et la température à 95% de masse distillée est de 100°C (points déterminés selon la méthode de distillation simulée « CSD » décrite dans la littérature scientifique (Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438).

**[0112]** Pour cette coupe essence intermédiaire MCN, la différence de température entre les points à 5% et à 95% de masse distillée est donc de 42°C.

**[0113]** Comme indiqué dans l'exemple de la figure 1, la coupe essence intermédiaire MCN est mélangée avec de l'hydrogène et traitée dans une unité d'hydrodésulfuration sélective (réacteur 11) en présence d'un catalyseur CoMo supporté sur alumine (HR806 vendu par la société Axens). La température est de 240°C, la pression est de 2 MPa, la vitesse spatiale liquide (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure) est 4 h<sup>-1</sup>, le rapport H2/coupe MCN est de 360 normaux litres par litre dans les conditions standards. Les caractéristiques de la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée sont indiquées dans le Tableau 2.

**[0114]** La coupe essence lourde HHCN est mélangée avec de l'hydrogène et traitée dans une unité d'hydrodésulfuration sélective (réacteur 16) en présence d'un catalyseur CoMo supporté sur alumine (HR806 vendu par la société Axens). La température est de 298°C, la pression est de 2 MPa, la vitesse spatiale liquide (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure) est 4 h<sup>-1</sup>, le rapport H2/coupe essence intermédiaire MCN est de 360 normaux m<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> dans les conditions standards. Les caractéristiques de la coupe HHCN partiellement désulfurée sont indiquées dans le Tableau 2.

**[0115]** La coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée (ligne 12) est mélangée avec une fraction de la coupe essence lourde HHCN désulfurée et envoyée dans une colonne de fractionnement (13) (selon l'étape c) de l'invention) dont on a fixé le point de coupe à 100°C.

**[0116]** L'essence MCN partiellement désulfurée et qui a une basse teneur en mercaptans de recombinaison (ligne 14) est récupérée en tête de la colonne de fractionnement 13. Les caractéristiques de l'essence intermédiaire (ligne 14) après stabilisation sont indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques des coupes MCN, essence intermédiaire et HHCN selon la Figure 1

	Ligne 12 MCN partiellement désulfurée	Ligne 14 Essence intermédiaire stabilisée et désulfurée	Ligne 18 HHCN partiellement désulfurée
Teneur en soufre organique total (ppm S)	104	10	10
Teneur en mercaptans (ppm S)	98	4	8
Indice de brome (g/100g)	87	87	19

**[0117]** Le procédé selon l'invention permet ainsi de produire une essence intermédiaire après les étapes d'hydrodé-

sulfuration (étape b) et de fractionnement (étape c) à basse teneur en soufre total et avec une teneur en mercaptans inférieure à 10 ppm poids exprimée en équivalent soufre et cela en limitant l'hydrogénation des oléfines.

[0118] On constate qu'avant l'étape d'hydrodésulfuration, la coupe essence intermédiaire MCN a une teneur en soufre organique total de 481 ppm poids soufre dont 13 ppm poids soufre de mercaptans. L'effluent MCN après l'étape de désulfuration présente une teneur en soufre organique total de 104 ppm soufre dont la majeure partie est sous de mercaptans de recombinaison (98 ppm soufre).

[0119] Grâce à l'étape c) de fractionnement qui est réalisée judicieusement de manière à récupérer une essence intermédiaire avec un intervalle de distillation étroit pour, on obtient une essence intermédiaire qui est à la fois à basse teneur en soufre organique total (10 ppm poids soufre) et en mercaptans (4 ppm poids soufre). Le procédé selon l'invention permet ainsi de répondre à deux contraintes à savoir fournir une coupe essence à basse teneur en mercaptans (de recombinaison) et avec une perte d'indice d'octane limitée.

## Revendications

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

a) on fractionne l'essence de manière à récupérer au moins une coupe essence intermédiaire MCN comprenant des hydrocarbures et dont la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée est inférieure ou égale à 60°C;

b) on désulfure la coupe essence intermédiaire MCN seule et en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et de l'hydrogène, à une température comprise entre 160 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à produire une coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée ; et

c) on fractionne dans une colonne de fractionnement la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée n'ayant pas subi de traitement catalytique postérieur à l'étape b) de manière à récupérer en tête de la colonne une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans et en fond de la colonne une coupe hydrocarbures contenant des composés soufrés dont des mercaptans.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel:

a) on fractionne l'essence en au moins :

- une coupe essence légère LCN;
- une coupe essence intermédiaire MCN comprenant des hydrocarbures et dont la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les points à 5% et à 95% de masse distillée est inférieure ou égale à 60°C; et
- une coupe essence lourde HHCN contenant des hydrocarbures;

b) on désulfure la coupe essence intermédiaire MCN seule et en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et de l'hydrogène, à une température comprise entre 160 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à produire une coupe essence intermédiaire MCN au moins partiellement désulfurée ;

c) on fractionne dans une colonne de fractionnement la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée n'ayant pas subi de traitement catalytique postérieur à l'étape b) de manière à récupérer en tête de la colonne une essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans et en fond de la colonne une coupe hydrocarbures contenant des composés soufrés dont des mercaptans;

d) on désulfure la coupe essence lourde HHCN seule ou en mélange avec la coupe hydrocarbure de fond issue de l'étape c) en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration et d'hydrogène, à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 0,5 et 8 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de manière à produire une coupe lourde HHCN au moins partiellement désulfurée.

### EP 3 228 683 A1

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, dans lequel la coupe essence intermédiaire MCN présente une différence de température ( $\Delta T$ ) entre les températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée, qui est comprise entre 20°C et 60°C et de manière plus préférée comprise entre 25 et 40°C.
- 5 4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, dans lequel l'étape a) est réalisée en deux étapes de fractionnement :
- a1) on fractionne l'essence en une coupe essence légère LCN et une coupe essence lourde intermédiaire HCN;  
a2) on fractionne la coupe essence lourde intermédiaire HCN en au moins une coupe essence intermédiaire MCN et une coupe essence lourde HHCN.
- 10 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on désulfure la coupe essence lourde intermédiaire HCN issue de l'étape a1) avant l'étape de fractionnement a2).
- 15 6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 3, dans lequel l'étape a) est réalisée en une seule étape de fractionnement.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'étape a) est effectuée dans une colonne de distillation à paroi divisée.
8. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'étape a2) est effectuée dans une colonne de distillation à paroi divisée et dans lequel la coupe essence intermédiaire MCN partiellement désulfurée issue de l'étape b) est fractionnée dans ladite colonne de distillation à paroi divisée.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe essence intermédiaire MCN de l'étape a) présente des températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée qui sont comprises respectivement entre 50 et 68°C et comprises entre 88 et 110°C.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans issue de l'étape c) a une différence de température ( $\Delta T$ ) entre les températures correspondant à 5% et à 95% de la masse distillée qui est égale à la différence de température ( $\Delta T$ ) de la coupe essence intermédiaire MCN issue de l'étape a).
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'essence intermédiaire à basses teneurs en soufre et en mercaptans issue de l'étape c) présente une température correspondant à 95% de la masse distillée qui est inférieure au maximum de 10°C par rapport à la température correspondant à 95% de la masse distillée de la coupe essence intermédiaire MCN de l'étape a).
- 35 12. Procédé selon l'une des revendications 2 à 11, dans lequel l'étape d) met en oeuvre un premier et un second réacteur d'hydrodésulfuration disposés en série.
- 40 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration subit une étape de stripage de l'H<sub>2</sub>S avant d'être traitée dans le second réacteur d'hydrodésulfuration.
14. Procédé selon l'une des revendications 2 à 13, dans lequel on recycle à l'étape c) une partie de la coupe essence lourde HHCN désulfurée issue de l'étape d).
- 45 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel avant l'étape a) l'essence est traitée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de manière à hydrogéner des dioléfines et réaliser une réaction d'alourdissement d'une partie des composés soufrés, l'étape a) étant opérée à une température comprise entre 50 et 250°C, à une pression comprise entre 1 et 5 MPa, avec une vitesse spatiale liquide comprise entre 0,5 et 20 h<sup>-1</sup> et avec un rapport entre le débit d'hydrogène exprimé en normaux m<sup>3</sup> par heure et le débit de charge à traiter exprimé en m<sup>3</sup> par heure aux conditions standards compris entre 2 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 100 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.
- 50
- 55

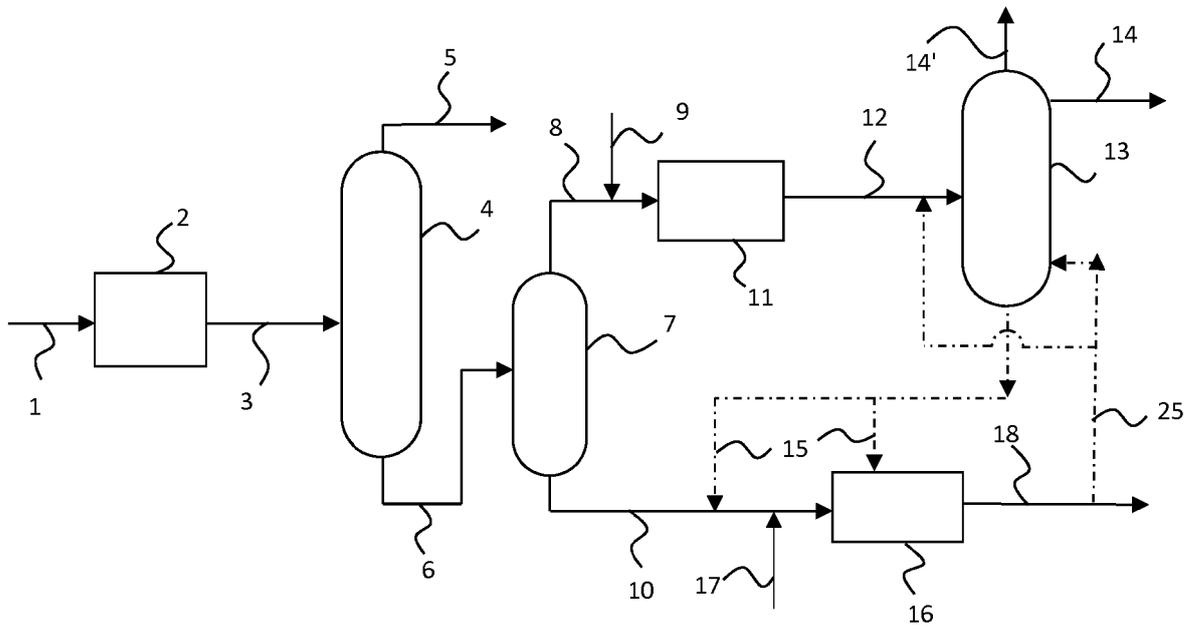


Fig. 1

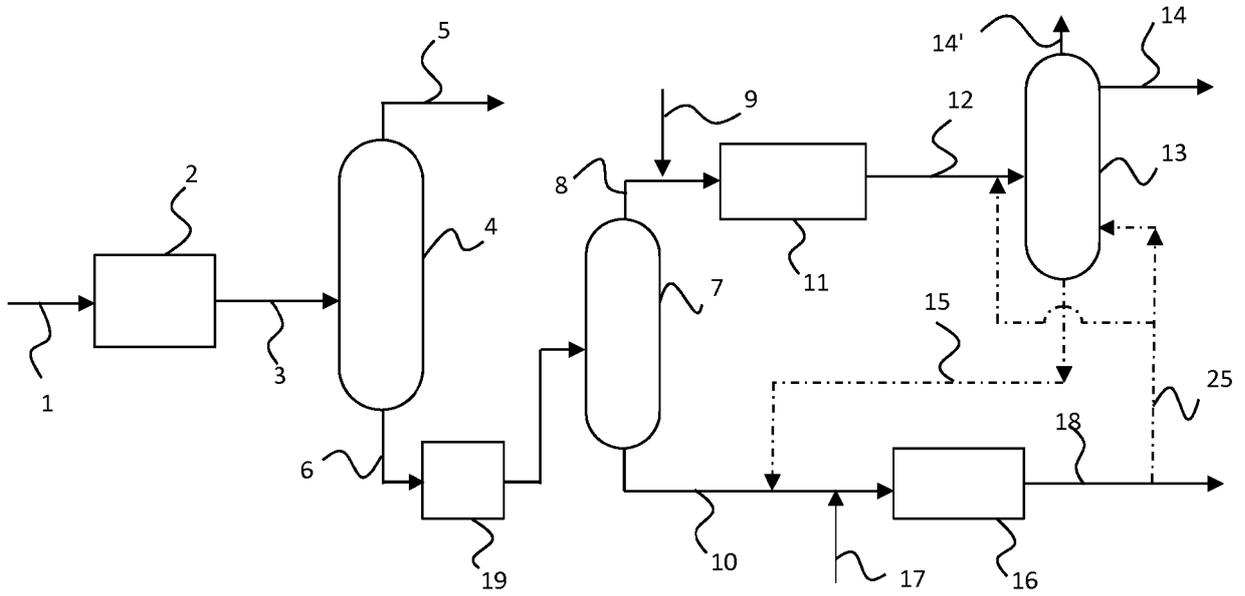


Fig. 2

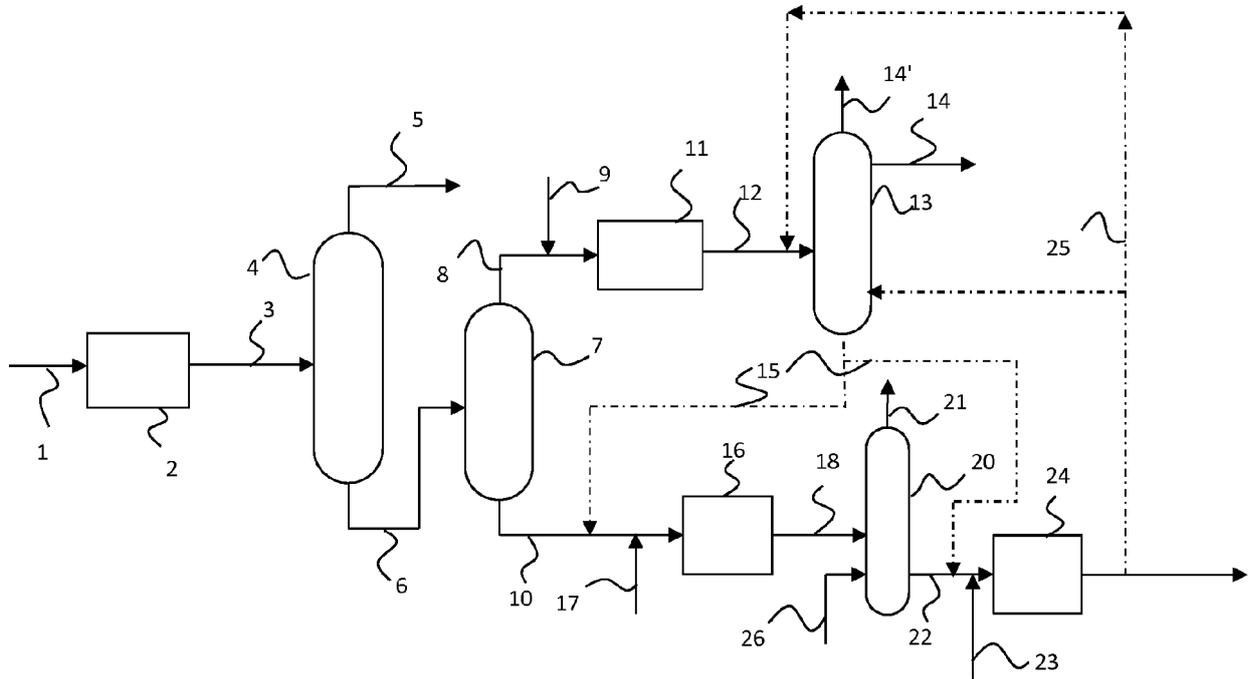


Fig. 3

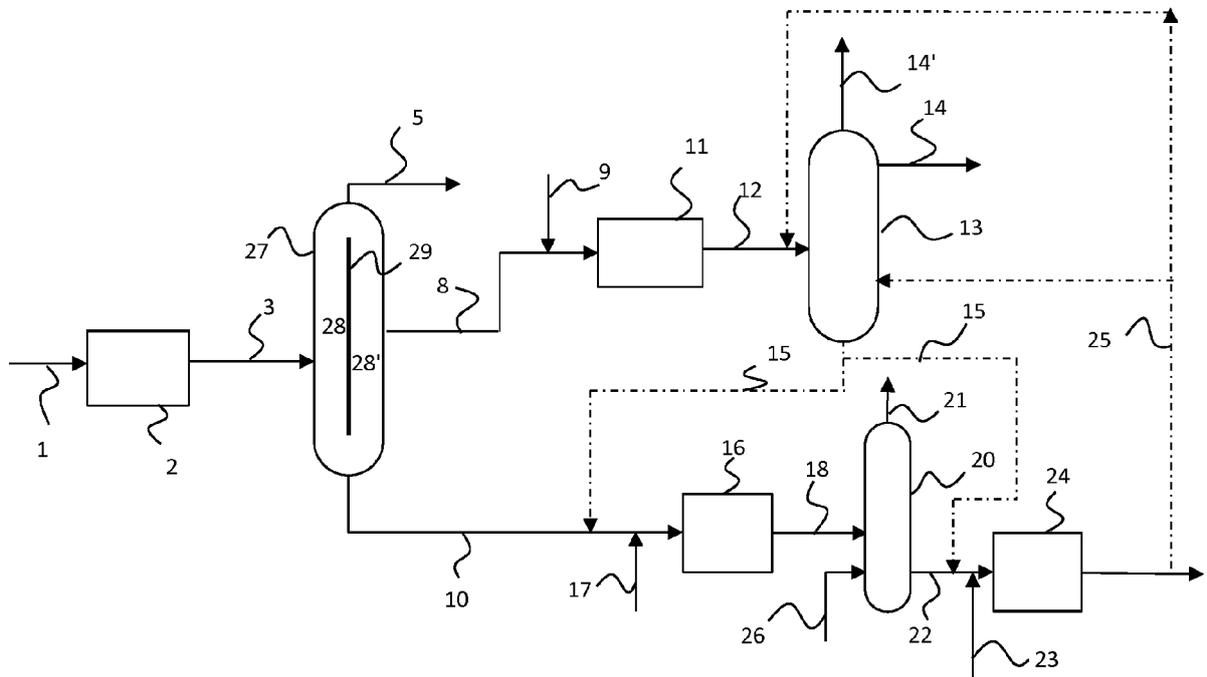


Fig. 4

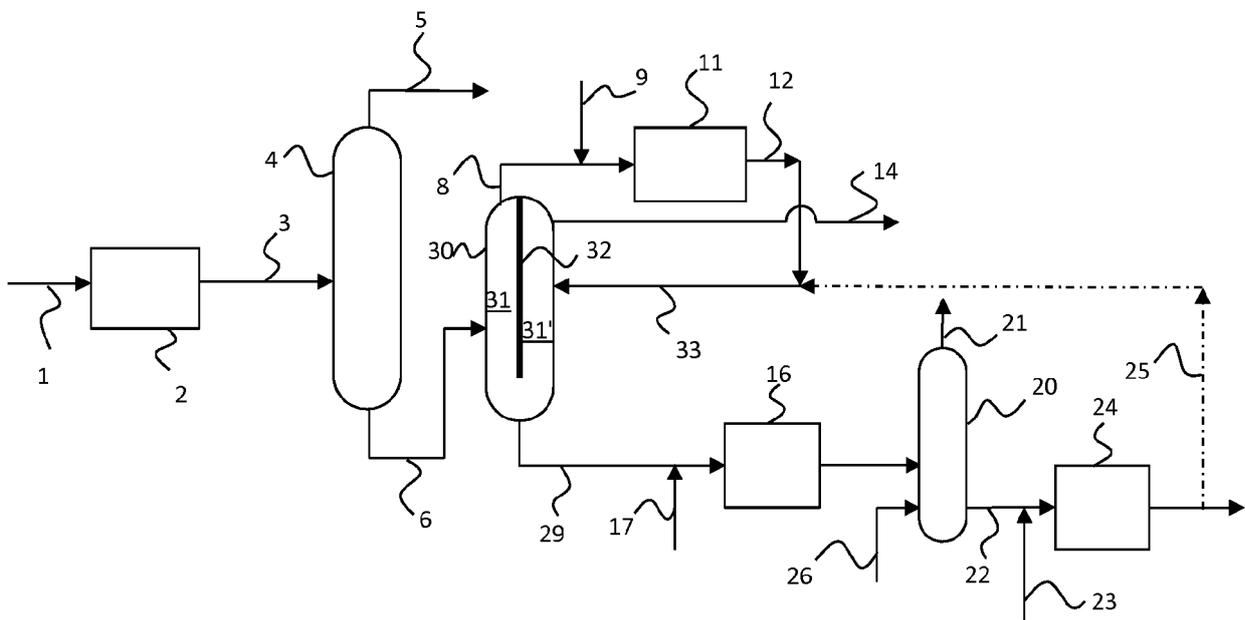


Fig. 5



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 17 15 8630

5

10

15

20

25

30

35

40

45

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A,D	US 2014/054198 A1 (PODREBARAC GARY G [US]) 27 février 2014 (2014-02-27) * alinéa [0051]; revendication 1 * -----	1-15	INV. C10G45/02 C10G65/04 C10G65/16
A	WO 2015/165664 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 5 novembre 2015 (2015-11-05) * page 25, ligne 13 - ligne 30 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>La Haye</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>19 juin 2017</b>	Examineur <b>Gzil, Piotr</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1  
EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

50

55

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 17 15 8630

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-06-2017

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014054198 A1	27-02-2014	AR 092371 A1	15-04-2015
		CA 2883131 A1	27-02-2014
		CN 103627435 A	12-03-2014
		EA 201590419 A1	30-07-2015
		EP 2888341 A1	01-07-2015
		KR 20150052100 A	13-05-2015
		PH 12015500354 A1	20-04-2015
		SG 11201501303X A	28-05-2015
		US 2014054198 A1	27-02-2014
		WO 2014031274 A1	27-02-2014
-----			
WO 2015165664 A1	05-11-2015	FR 3020376 A1	30-10-2015
		WO 2015165664 A1	05-11-2015
-----			

EPO FORM P0480

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

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- EP 1077247 A [0006] [0007] [0014]
- EP 1174485 A [0006] [0014]
- EP 1800748 A [0007]
- EP 2161076 A [0009]
- US 7799210 B [0012]
- US 6960291 B [0012]
- US 6387249 B [0012]
- US 2007114156 A [0012]
- US 6596157 B [0014]
- US 6913688 B [0014]
- US 2004188327 A [0016]
- US 6103105 A [0018]
- FR 2807061 [0019]
- US 9260672 B [0020]
- US 20040195151 A [0021]
- US 20140054198 A [0022]
- FR 2840315 [0078] [0090]
- FR 2840316 [0078] [0090]
- FR 2904242 [0078] [0090]
- FR 3023184 [0078] [0090]
- US 20030116474 A1 [0103]
- US 6927314 B1 [0103]
- US 7947860 B2 [0103]
- US 5755933 A [0107]
- US 3314879 A [0107]
- US 3412016 A [0107]

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

- *Oil Gas Sci. Technol.*, 1999, vol. 54 (4), 431-438 [0026] [0027] [0028] [0031] [0050] [0061] [0073] [0083] [0084] [0110] [0111]
- Handbook of Chemistry and Physics. 1995 [0038] [0040] [0067] [0078] [0089]
- *Chemical Engineering and Processing*, 2010, vol. 49, 559-580 [0103]