



(11) **EP 1 612 255 B2**

(12) **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**
Après la procédure d'opposition

(45) Date de publication et mention de la
décision concernant l'opposition:
30.03.2016 Bulletin 2016/13

(51) Int Cl.:
C10G 45/04 (2006.01)

(45) Mention de la délivrance du brevet:
21.11.2007 Bulletin 2007/47

(21) Numéro de dépôt: **05291383.7**

(22) Date de dépôt: **27.06.2005**

(54) **Procédé d'hydrosulfuration des essences mettant en oeuvre un catalyseur à porosité contrôlée**

Hydroentschwefelungsverfahren für Benzine unter Verwendung eines Katalysators mit geregelter Porosität.

Hydrodesulfurization process for naphtha fractions using a catalyst with controlled porosity.

(84) Etats contractants désignés:
BE DE DK GB IT NL

(30) Priorité: **01.07.2004 FR 0407335**

(43) Date de publication de la demande:
04.01.2006 Bulletin 2006/01

(73) Titulaire: **IFP Énergies nouvelles**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Bouchy, Christophe**
69007 Lyon (FR)

• **Marchal, Nathalie**
69230 Saint Genis Laval (FR)
• **Picard, Florent**
69360 Communay (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud**
66, rue de la Chaussée d'Antin
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-02/062928

EP 1 612 255 B2

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de désulfuration mettant en oeuvre un catalyseur contenant au moins un support, et une phase active comprenant par exemple un métal. Le procédé permet l'hydrosulfuration des essences, et tout particulièrement les essences issues d'un procédé de craquage catalytique (FCC Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglosaxonne, c'est-à-dire craquage catalytique en lit fluidisé).

[0002] La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue de façon importante leur teneur en soufre. Ainsi, les normes environnementales en vigueur et futures contraignent les raffineurs à abaisser la teneur en soufre dans le pool essence à des valeurs inférieures ou au plus égales à 50 ppm en 2005 et 10 ppm au premier janvier 2009 au sein de la communauté européenne. La charge à traiter est généralement une coupe essence contenant du soufre telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking), de viscoréduction (visbreaking), de vapocraquage ou de craquage catalytique (FCC). Ladite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement de celui des hydrocarbures à 5 atomes de carbones jusqu'à environ 250°C. Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation atmosphérique (généralement appelée essence straight run par le raffineur) ou de procédés de conversion (essence de coker ou de vapocraquage).

[0003] Les essences de craquage catalytique, qui peuvent constituer 30 à 50 % en volume 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 issue du craquage catalytique. La désulfuration des essences et principalement des essences de FCC est donc d'une importance évidente pour l'atteinte des normes. L'hydrotraitement ou hydrosulfuration des essences de craquage catalytique, lorsqu'il est réalisé dans les conditions classiquement 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 l'hydrogénation ou saturation d'une partie importante voire de la totalité des oléfines dans les conditions de l'hydrotraitement. Il a donc été proposé des procédés permettant de désulfurer profondément les essences de FCC tout en maintenant l'indice d'octane à un niveau acceptable. Ainsi, le brevet US 5,318,690 propose un procédé consistant à fractionner l'essence, adoucir la fraction légère et à hydrotraiter la fraction lourde sur un catalyseur conventionnel puis à la traiter sur une zéolithe ZSM5 pour retrouver l'octane initial. Le brevet WO 01/40409 revendique le traitement d'une essence de FCC dans des conditions de haute température, faible pression et fort ratio hydrogène/charge. Dans ces conditions particulières, les réactions de recombinaison, mettant en jeu l'H₂S formé par la réaction de désulfuration et les oléfines pour conduire à la formation des mercaptans, sont minimisées.

[0004] L'amélioration de la sélectivité de réaction (hydrosulfuration / hydrogénation) recherchée peut donc être obtenue par le choix du procédé mais dans tous les cas l'utilisation d'un système catalytique intrinsèquement sélectif est primordiale. D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des catalyseurs de type sulfure contenant un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt).

[0005] L'obtention de catalyseurs sélectifs pour l'hydrosulfuration sélective de coupes essence oléfiniques est enseignée dans de nombreux brevets. Certains brevets proposent l'utilisation de supports autres que le support alumine classiquement utilisé pour les catalyseurs d'hydrotraitement, comme par exemple des supports à base de magnésie (brevet US 4,203,829 ; brevet US 4,140,626), de spinelle (brevet US 5,525,211), de carbone (brevet US 5,770,046), d'hydrotalcite (brevet 5,340,466). D'autres brevets revendiquent l'utilisation d'un catalyseur de mésoporosité contrôlée comme le brevet US 6,013,598 qui revendique l'utilisation d'un catalyseur de diamètre poreux médian (mesuré par porosimétrie au mercure) compris entre 7,5 et 17,5 nm. Malgré les progrès réalisés, la recherche de nouveaux catalyseurs de sélectivité améliorée reste un objectif important dans le domaine de l'hydrotraitement des essences craquées.

[0006] Pour être compétitifs, les procédés d'hydrosulfuration doivent répondre à deux contraintes principales que sont :

- une hydrogénation des oléfines limitée à fort taux de désulfuration,
- une bonne stabilité du système catalytique et une opération continue pendant plusieurs années.

[0007] De plus, pour effectuer une désulfuration profonde, il est nécessaire de traiter l'ensemble des composés soufrés présents dans les essences de craquage et dans ce cadre les essences de craquage catalytique peuvent être classées en deux familles:

- les composés soufrés insaturés que sont le thiophène, les méthyl-thiophènes, les diméthyl-thiophènes, éthyl-thiophènes, et autres alkylthiophènes, les benzothiophènes et alkylbenzothiophènes.
- les composés soufrés saturés que sont les mercaptans, les sulfures cycliques ou aliphatiques, les disulfures.

[0008] Les composés soufrés résiduels présents dans les essences désulfurées par hydrodésulfuration profonde comprennent des mercaptans dits de recombinaison, issus de l'addition de l'H₂S, formé en cours de réaction, sur les oléfines présentes ainsi que des composés soufrés insaturés tels que le thiophène et les alkylthiophènes. La présence des mercaptans dits de recombinaisons explique au moins en partie que lorsque l'on cherche à désulfurer en profondeur des essences comprenant une fraction d'oléfines, on observe une croissance très forte du taux d'hydrogénation des oléfines pour les forts taux de désulfuration. Ainsi, lorsque le taux de désulfuration recherché approche 100%, le taux de saturation des oléfines augmente de façon très importante. L'utilisation de catalyseurs plus sélectifs peut permettre lorsque des taux de désulfuration proches de 100% sont désirés, de limiter cependant l'hydrogénation des oléfines, voir la formation des mercaptans de recombinaison. L'un des enjeux primordiaux de la désulfuration profonde est ainsi de trouver des procédés permettant d'atteindre des sélectivités élevées c'est à dire de minimiser les réactions d'hydrogénation des oléfines tout en traitant les composés soufrés résiduels comme les mercaptans.

[0009] Parmi les solutions envisageables pour atteindre les taux de désulfuration imposés par les normes actuelles ou futures, il peut être avantageux de recourir à un procédé de désulfuration en au moins deux étapes.

[0010] Ainsi, la demande brevet EP 1 031 622 A1 présente un procédé pour désulfurer les essences oléfiniques comprenant au moins deux étapes, une étape d'hydrogénation des composés soufrés insaturés et une étape de décomposition des composés soufrés saturés. Telle que décrite dans le brevet, l'invention est basée sur un enchaînement de deux étapes tel que la première étape permet l'élimination des composés soufrés insaturés en composés soufrés saturés et la deuxième étape décompose les composés soufrés saturés en H₂S avec une hydrogénation des oléfines limitée.

[0011] Le brevet US 6,231,753 décrit un procédé d'hydrodésulfuration des essences oléfiniques comprenant une première étape d'hydrodésulfuration, une étape d'extraction de l'H₂S et une deuxième étape d'hydrodésulfuration, le taux global de désulfuration et la température de cette seconde étape étant supérieurs à ceux de la première.

[0012] Le brevet US 6,231,754 décrit un procédé dans lequel un catalyseur d'hydrotraitement usé est utilisé ensuite dans une étape d'hydrodésulfuration à plus haute température. Les diamètres de pore du catalyseur sont décrits comme compris entre 6 et 20 nm et la concentration en surface de MoO₃ entre 0,5. 10⁻⁴ et 3.10⁻⁴ g/m².

[0013] La demande WO 03/099963 décrit un procédé en deux étapes dans laquelle la seconde étape est mise en oeuvre avec un catalyseur moins chargé en métaux et présentant un diamètre de pore égal ou supérieur au catalyseur utilisé au cours de la première étape. Le diamètre de pore moyen des catalyseurs est compris entre 6 et 20 nm et la concentration en surface de MoO₃ est comprise entre 0,5. 10⁻⁴ et 3.10⁻⁴ g/m².

RESUME DE L'INVENTION

[0014] Selon la présente invention, il a été trouvé un procédé permettant de réduire la teneur en soufre total des coupes hydrocarbonées et de préférence de coupes essences de FCC, sans perte de rendement en essence et minimisant la diminution de l'indice d'octane.

[0015] Le procédé d'hydrodésulfuration d'une essence selon l'invention met en oeuvre un catalyseur comprenant un support et une phase active comprenant au moins un métal caractérisé en ce que le diamètre moyen de pores dudit catalyseur est supérieur à 20 nanomètres, de préférence compris entre 20 et 100 nm.

[0016] De préférence, le catalyseur selon l'invention contient au moins un métal du groupe VI, de manière plus préférée il contient en outre au moins un métal du groupe VIII. La densité surfacique du métal du groupe VI est de préférence comprise entre 2.10⁻⁴ et 40.10⁻⁴ gramme d'oxyde dudit métal par m² de support.

[0017] Dans le procédé selon l'invention, le support est de préférence choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. De manière plus préférée, le support est constitué au moins en partie par une alumine. Selon une variante de l'invention, la surface spécifique du support est inférieure à 200 m²/g.

[0018] Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention comprend au moins deux étapes successives d'hydrodésulfuration et un catalyseur dont le diamètre moyen de pores est supérieur à 20 nanomètres est mis en oeuvre dans au moins une desdites étapes. Les étapes successives sont réalisées sans dégazage intermédiaire.

[0019] Le procédé selon l'invention comprend une succession d'étapes d'hydrodésulfuration et l'activité du catalyseur d'une étape n+1 est comprise entre 1% et 90% de l'activité du catalyseur de l'étape n, le catalyseur de l'étape n+1 comprenant une teneur en métaux inférieure à celle du catalyseur de l'étape n.

[0020] Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention la température réactionnelle de l'étape n+1 est supérieure à celle de l'étape n. Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur de l'étape n+1 est le catalyseur de l'étape n ayant subi une désactivation partielle. Dans ce cas, par exemple, la désactivation du catalyseur peut être obtenue par mise au contact du catalyseur avec une charge contenant une fraction hydrocarbonée comprenant des oléfines à une température d'au moins 250°C. Il est également possible de recycler le catalyseur de l'étape n dans l'étape n+1, lorsque son activité a diminué d'au moins 10%.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0021] Le procédé selon l'invention met en oeuvre au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration comprenant au moins un métal du groupe VI (M^{VI}) et/ou au moins un métal du groupe VIII (M^{VIII}) sur un support. Le métal du groupe VI est généralement le molybdène ou le tungstène le métal du groupe VIII généralement le nickel ou le cobalt. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, le carbure de silicium, la silice, les silice-alumines ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice-alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par la silice, la famille des alumines de transition et les silice-alumines. De manière très préférée, le support est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids, de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il peut éventuellement être constitué uniquement d'une alumine de transition.

[0022] La surface spécifique du support est généralement inférieure à 200 m²/g, le plus souvent inférieure à 150 m²/g. La porosité du catalyseur avant sulfuration est telle que celui-ci possède un diamètre moyen de pores supérieur à 20 nm, de manière préférée supérieur à 25 nm voire 30 nm et souvent compris entre 20 et 140 nm, de préférence entre 20 et 100 nm, et très préférentiellement entre 25 et 80 nm. Le diamètre de pore a été mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°.

[0023] La densité surfacique du métal du groupe VI est comprise selon l'invention entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $40 \cdot 10^{-4}$ gramme d'oxyde dudit métal par m² de support, de préférence entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $16 \cdot 10^{-4}$ g/m².

[0024] Selon l'invention, le rapport molaire $M^{VIII}/(M^{VI}+M^{VIII})$ est typiquement supérieur à 0,1, de manière préférée compris entre 0,2 et 0,6 et de manière très préférée compris entre 0,2 et 0,5.

[0025] Le catalyseur selon l'invention peut être préparé au moyen de toute technique connue de l'homme du métier, et notamment par imprégnation des éléments des groupes VIII et VIB sur le support sélectionné. Cette imprégnation peut par exemple être réalisée selon le mode connu de l'homme du métier sous la terminologie d'imprégnation à sec, dans lequel on introduit juste la quantité d'éléments désirés sous forme de sels solubles dans le solvant choisi, par exemple de l'eau déminéralisée, de façon à remplir aussi exactement que possible la porosité du support. Le support ainsi rempli par la solution est de préférence séché. Le support préféré est l'alumine qui peut être préparée à partir de tout type de précurseurs et outils de mise en forme connus de l'homme de métier.

[0026] Après introduction des éléments des groupes VIII et VIB, et éventuellement une mise en forme du catalyseur, celui-ci subi un traitement d'activation. Ce traitement a généralement pour but de transformer les précurseurs moléculaires des éléments en phase oxyde. Il s'agit dans ce cas d'un traitement oxydant mais une réduction directe voire un simple séchage du catalyseur peuvent également être effectués. Dans le cas d'un traitement oxydant, également appelé calcination, celui-ci est généralement mis en oeuvre sous air ou sous oxygène dilué, et la température de traitement est généralement comprise entre 200°C et 550°C, de préférence entre 300°C et 500°C. Dans le cas d'un traitement réducteur, celui-ci est généralement mis en oeuvre sous hydrogène pur ou de préférence dilué, et la température de traitement est généralement comprise entre 200°C et 600°C, de préférence entre 300°C et 500°C.

[0027] Des sels de métaux des groupes VIB et VIII utilisables dans le procédé de préparation du catalyseur sont par exemple le nitrate de cobalt, le nitrate de nickel, l'heptamolybdate d'ammonium ou le métatungstate d'ammonium. Tout autre sel connu de l'homme du métier présentant une solubilité suffisante et décomposable lors du traitement d'activation peut également être utilisé.

[0028] Le catalyseur est habituellement utilisé sous une forme sulfurée obtenue après traitement en température au contact d'un composé organique soufré décomposable et générateur d'H₂S ou directement au contact d'un flux gazeux d'H₂S dilué dans H₂. Cette étape peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur d'hydrodésulfuration à des températures comprises entre 200 et 600°C et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

[0029] La présente invention se rapporte également à un procédé de désulfuration d'essences comprenant des oléfines comprenant au moins deux étapes d'hydrodésulfuration et destiné à minimiser, à la fois la teneur en composés les plus réfractaires à l'hydrodésulfuration tels que les composés thiophéniques et les mercaptans dits de recombinaison, issus de l'addition de l'H₂S sur les oléfines tout en limitant le taux d'hydrogénation des oléfines associé à l'élimination des composés soufrés. Au moins une des étapes du procédé d'hydrodésulfuration met en oeuvre un catalyseur tel que précédemment décrit.

[0030] Le procédé comprend au moins deux étapes. Une première étape A d'hydrodésulfuration est réalisée de préférence dans un réacteur en lit fixe, généralement en phase vapeur, sur tout catalyseur classiquement utilisé pour cette application. L'utilisation de catalyseurs dits "sélectifs" est préférée car elle permet de limiter l'hydrogénation des oléfines tout en maximisant l'hydrodésulfuration. Cette première étape est suivie d'une deuxième étape B, par exemple sans opération entre les étapes A et B autre qu'un réchauffement de l'effluent de l'étape A. L'étape B est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée sur un catalyseur présentant une activité catalytique en conversion du thiophène comprise entre 1% et 90%, voire entre 1% et 70% et de préférence entre 1% et 50% de l'activité du catalyseur de l'étape A. Le catalyseur mis en oeuvre dans l'étape B peut être soit un catalyseur dont la formulation catalytique a été optimisée pour

atteindre l'activité catalytique désirée, soit un catalyseur partiellement désactivé.

[0031] Selon l'invention, l'utilisation de catalyseurs de préférence plus sélectifs en série permet de limiter l'hydrogénation des oléfines aux forts taux de désulfuration. Il a été observé, qu'un tel enchaînement permettait, par un dispositif peu coûteux, d'améliorer significativement la sélectivité de la réaction de désulfuration en minimisant le taux de saturation des oléfines tout en maintenant un taux de transformation des composés soufrés en H_2S élevé. Ce dispositif présente en outre l'avantage qu'il permet, pour un schéma sans extraction de l' H_2S entre les deux réacteurs, d'améliorer la sélectivité du procédé par rapport à une désulfuration réalisée en une seule étape. Par rapport à l'enseignement décrit dans la demande EP 1 031 622 A1, la mise en oeuvre du présent procédé permet d'atteindre des taux de désulfuration plus élevés pour un même taux d'hydrogénation des oléfines car les composés insaturés non convertis dans la première étape peuvent être convertis dans la deuxième étape.

[0032] Dans le cas particulier où le catalyseur de l'étape B est le même catalyseur que celui de l'étape A, mais dont l'activité catalytique a été diminuée par désactivation, le dispositif est le plus souvent basé sur un ensemble d'au moins deux voire trois réacteurs et peut être réalisé de la façon suivante : le réacteur de l'étape A contient le catalyseur frais et le réacteur de l'étape B contient le catalyseur usé. Lorsque le catalyseur de l'étape A est désactivé, le réacteur contenant le catalyseur de l'étape A désactivé est utilisé en deuxième étape, un réacteur contenant du catalyseur frais est démarré et placé en étape A. Le réacteur contenant le catalyseur B est arrêté, le catalyseur est remplacé par du catalyseur frais et le réacteur est mis en attente. Ce schéma permet d'opérer l'unité de désulfuration sans interruption lors du remplacement du catalyseur usé, tout en maximisant la sélectivité du procédé.

[0033] Ce mode de réalisation trouve plus particulièrement son intérêt pour une opération de la section d'hydrodésulfuration à basse pression et hautes températures pour les deux étapes, conditions pour lesquelles la formation des mercaptans de recombinaison est minimisée mais qui engendrent une désactivation rapide des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Par basse pression, on entend des pressions relatives généralement inférieures à 2 MPa relatif, et de façon préférée inférieures à 1,5 MPa relatif voire 1 MPa relatif et des températures généralement supérieures à 250°C voire 260°C et le plus souvent supérieures à 280 °C.

[0034] L'étape A est généralement caractérisée par :

- un taux de désulfuration généralement inférieur à 98%, de façon préférée inférieur à 95% et de façon très préférée inférieure à 90%.
- un taux d'hydrogénation des oléfines inférieur à 60% et de façon préférée inférieur à 50%.

[0035] L'étape B est le plus souvent caractérisée par :

- un taux de désulfuration généralement inférieur à 98%, de façon préférée inférieur à 95% et de façon très préférée inférieure à 90%.
- un taux d'hydrogénation des oléfines- inférieur à 60% et de façon préféré inférieur à 50%.
- une température opératoire supérieure à celle de l'étape A, de façon préférée supérieure de plus de 10°C à la température de l'étape A et de manière plus préférée supérieure de plus de 20°C à la température de l'étape A,
- l'utilisation d'un catalyseur dont l'activité par unité de volume mesurée en conversion du thiophène est comprise entre 1% et 90% de l'activité du catalyseur de l'étape A. Cette activité catalytique est mesurée par un test molécule modèle décrit dans la suite du texte.

[0036] La pression des étapes A et B est généralement comprise entre 0,4 MPa relatifs et 3 MPa relatifs, de préférence entre 0,6 MPa et 2,5 MPa, le débit d'hydrogène est tel que le rapport des débits d'hydrogène en normaux litres par heure sur le débit d'hydrocarbures en litres par heure soit compris entre 50 et 800 et de préférence entre 60 et 600. La température de l'étape A est comprise entre 150°C et 450°C, de préférence entre 200°C et 400°C et de manière plus préférée entre 230°C et 350°C et la température de l'étape B est comprise entre 150°C et 450°C, de préférence entre 210°C et 410°C et de manière plus préférée entre 240°C et 360°C.

[0037] Les étapes A et B sont réalisées selon un mode préféré en enchaînement sans étape supplémentaire intermédiaire. Il est donc possible de les mettre en oeuvre dans le même réacteur. Dans ce cas, la zone catalytique correspondant à l'étape B sera opérée à une température moyenne supérieure au minimum de 10°C à la zone catalytique correspondant à l'étape A. Cette différence de température peut provenir, soit de la chaleur de réaction dégagée par l'hydrogénation des oléfines, soit par injection entre les zones catalytiques A et B d'un fluide plus chaud choisi parmi l'hydrogène ou un gaz inerte tel que l'azote, la charge ou le fluide issu du recyclage d'une fraction de l'effluent du procédé.

[0038] Les étapes A et B peuvent également être mises en oeuvre dans une colonne catalytique de laquelle sont soutirés, en tête, les composés gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Dans ce cas, la zone catalytique de l'étape A sera disposée plus haut dans la colonne que la zone catalytique de l'étape B.

[0039] Le catalyseur de l'étape B diffère du catalyseur de l'étape A par une activité catalytique comprise entre 1 % et 90%, voire entre 1 et 70% et de préférence entre 1% et 50% de l'activité catalytique du catalyseur de l'étape A. Les

catalyseurs des étapes A et B sont mis en oeuvre sous forme sulfurée. La procédure de sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ par toute méthode de sulfuration connue de l'homme du métier.

[0040] L'activité du catalyseur peut être définie par rapport à la constante de vitesse pour la conversion du thiophène normalisée par volume de catalyseur évaluée lors d'un test sur molécules modèles. La constante de vitesse est calculée en considérant un ordre 1 pour la réaction :

$$A = k / (m_{\text{catalyseur}} \times \text{DRT}_{\text{catalyseur}})$$

avec :

A : activité du catalyseur, en $\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^3_{\text{catalyseur}}^{-1}$ (centimètre cube⁻¹)

k constante de vitesse pour la conversion du thiophène, en min^{-1}

$m_{\text{catalyseur}}$: masse de catalyseur utilisée en g

DRT : densité de remplissage tassée du catalyseur, en cm^3/g

[0041] Lorsque le catalyseur utilisé est un catalyseur neuf préparé pour présenter une activité réduite, il peut être envisagé de préparer un catalyseur neuf par imprégnation d'une faible quantité de métaux sur le support. Typiquement, les teneurs en métaux du groupe VIII et du groupe VIB déposés sur le support n'excéderont pas, respectivement 10,9 et 14% poids sous forme oxyde et de préférence respectivement 7,8% et 10% poids sous forme oxyde (pour rester cohérent avec le rapport Co/Co+Mo maximal de 0,6 de la fourchette préférée). Le support utilisé contient généralement de la silice, du carbure de silicium, d'oxyde de titane ou de magnésium et/ou de l'alumine mais sera de préférence majoritairement composé d'alumine.

[0042] Le catalyseur de l'étape B peut également être un catalyseur d'hydrotraitement désactivé. On pourra par exemple utiliser un catalyseur usé d'une unité d'hydrodésulfuration de distillats ou de tout autre procédé d'hydrodésulfuration présent dans la raffinerie, dans la mesure où l'activité résiduelle mesurée par la méthode décrite dans l'exemple 6 n'excède pas 90%, voire 70% et de préférence 50% de l'activité du catalyseur de l'étape A.

[0043] Le catalyseur de l'étape B peut enfin avoir subi une désactivation par traitement d'une coupe comprenant des oléfines. Les catalyseurs usés ont généralement une activité diminuée par la présence de dépôt de carbone dû à la polymérisation des hydrocarbures traités sur le catalyseur.

[0044] La présente invention peut être mise en oeuvre de la façon suivante: L'essence à traiter est par exemple caractérisée par une teneur en soufre supérieure à 50 ppm et une teneur en oléfines supérieure à 10% pour laquelle on cherche à transformer au moins 70% de soufre en H_2S . Cette essence qui présente des températures d'ébullition généralement inférieures à 250°C peut être soit traitée directement par le dispositif de la présente invention, soit subir un prétraitement consistant en une étape d'hydrogénation sélective et un fractionnement. Ces prétraitements sont décrits en détail dans la demande EP 1 077 247. Dans ce cas, avantageusement seule la fraction C_{6+} (c'est à dire contenant les hydrocarbures dont le nombre de carbone total est supérieur ou égal à 6) de l'essence peut être traitée par le procédé selon la présente invention.

[0045] L'essence mélangée à de l'hydrogène est chauffée par un train d'échangeur et/ou un four. Le mélange porté à la température et la pression voulues se trouve généralement en phase vapeur. Il est envoyé dans un premier réacteur (étape A) contenant un catalyseur d'hydrodésulfuration tel que décrit plus haut mis en oeuvre en lit fixe. L'effluent de ce réacteur contient les hydrocarbures et les composés soufrés qui n'ont pas réagi, les paraffines issues de l'hydrogénation des oléfines, de l' H_2S issu de la décomposition des composés soufrés et des mercaptans de recombinaison issus des réactions d'addition de l' H_2S sur les oléfines. Cet effluent est généralement réchauffé dans un train d'échange et/ou un four afin que sa température soit augmentée d'au moins 10°C et est injecté dans un deuxième réacteur (étape B) contenant un catalyseur d'hydrodésulfuration peu actif tel que décrit plus haut mis en oeuvre en lit fixe. L'effluent de ce réacteur est constitué des hydrocarbures et d'une quantité diminuée de composés soufrés qui n'ont pas réagi au cours de l'étape A, des paraffines issues de l'hydrogénation des oléfines, l' H_2S issu de la décomposition des composés soufrés et d'une quantité diminuée de mercaptans de recombinaison issus des réactions d'addition de l' H_2S sur les oléfines.

[0046] L'enchaînement des étapes A et B permet, par rapport à l'étape A seule, de minimiser la perte en oléfines par hydrogénation, pour un taux de désulfuration donné. Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les avantages du procédé en un ou deux étapes tel qu'il vient d'être décrit. Dans ces exemples (ainsi que dans la description qui précède), les teneurs en soufre ou en composés soufrés sont donnés en ppm poids.

Exemple 1 : préparation des catalyseurs

[0047] Les catalyseurs sont préparés selon une même méthode. Le protocole de synthèse consiste à réaliser une

EP 1 612 255 B2

imprégnation à sec d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution aqueuse contenant les précurseurs métalliques étant égal au volume de reprise à l'eau (VRE) correspondant à la masse de support à imprégner.

[0048] Les concentrations des précurseurs dans la solution sont ajustées de manière à déposer sur le support les teneurs pondérales en oxydes métalliques souhaitées. Le solide est ensuite laissé à maturer à température ambiante durant 12 heures, puis séché à 120°C, durant 12 heures. Finalement, le solide est calciné à 500°C durant deux heures sous flux d'air (1l/h/g). Les supports alumine employés sont des supports industriels fournis par la société Axens, dont les caractéristiques sont fournies dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : caractéristiques des supports aluminés industriels.

Support	Mise en forme	S _{BET} (m ² /g)*	V _p (Hg)** cc/g
α	Billes 1,4 - 2,8 mm	140	1,10
β	Billes 1,4 - 2,8 mm	80	1,09
γ	Billes 1,4 - 2,8 mm	32	1,06
δ	Billes 1,4 - 2,8 mm	210	0,64
* Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote (norme ASTM D3663)			
** volume poreux total d'intrusion au Hg			

[0049] Différents catalyseurs de type CoMo ont été préparés sur ces supports. On constate (tableau 2) que ces catalyseurs se distinguent essentiellement par leurs propriétés texturales pour les catalyseurs A, B, C, D et par leur teneur en phase active pour les catalyseurs E et F.

Tableau 2 : caractéristiques des catalyseurs CoMo.

Catalyseur	Support	CoO %pds	MoO ₃ %pds	V (Hg) * cc/g	Diamètre de pores médian** / nm
A (conforme)	α	3,5	10,0	0,99	22
B (conforme)	β	3,5	9,2	0,87	54
C (conforme)	γ	3,6	9,8	0,85	142
D (non conforme)	δ	3,8	10,7	0,60	12
E (non conforme)	δ	1,1	3,2	0,62	11
F (conforme)	β	1,0	3,1	0,90	53
* volume poreux total d'intrusion au Hg					
** diamètre de pores correspondant à un volume d'intrusion de V _p (Hg)/2					

[0050] Le protocole de sulfuration du catalyseur est identique pour chaque test catalytique. Le catalyseur, sous sa forme calcinée (oxyde), est chargé dans l'unité de test catalytique, puis sulfuré par une charge synthétique (4% S sous forme de DMDS dans du n-heptane). Les conditions de sulfuration sont les suivantes : VVH = 2 h⁻¹ (volume de charge / volume de catalyseur / h), P = 2 MPa relatifs, H₂/charge = 300 (NI/I), T_{palier} = 350°C (4h, montée en T à 20°C/heure).

[0051] La teneur en soufre (en ppm) est évaluée dans la charge et dans les recettes (après élimination de l'H₂S dissout) selon la méthode iso 14596 ; ce qui permet le calcul du taux de désulfuration de l'essence selon la formule :

$$\text{HDS (\%)} = \frac{(\text{soufre de la charge en ppm} - \text{soufre de la recette en ppm})}{(\text{soufre de la charge en ppm})} \times 100$$

[0052] La teneur pondérale en oléfines est évaluée dans la charge et dans la recette par chromatographie en phase gazeuse ; ceci permet d'évaluer le taux d'hydrogénation des oléfines de l'essence selon la formule :

$$\text{HDO (\%)} = \frac{(\% \text{ poids oléfines charge} - \% \text{ poids oléfines recette})}{(\% \text{ poids oléfines charge})} \times 100$$

EP 1 612 255 B2

[0053] La teneur totale en mercaptans est mesurée dans les recettes par potentiométrie par la méthode ASTM D3227 après séparation de l'H₂S.

Exemple 2 : évaluation des performances des catalyseurs A et D

[0054] Dans cet exemple les performances des catalyseurs A (conforme) et D (non conforme) sont comparées en HDS sélective d'une essence de FCC soufrée dont les caractéristiques sont fournies dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : caractéristiques de l'essence de FCC n°1.

Soufre total (ppm) :	970
Oléfines (%poids) :	35,7
Aromatiques (%poids) :	27,6
Distillation ASTM :	PI : 37°C
	PF : 215°C

[0055] Les conditions de test sont les suivantes : P = 2,7 MPa relatif, VVH = 4 h⁻¹, H₂/charge = 360 Normaux litres par litre (nl/l), T = 250 - 280°C. Chaque condition opératoire est maintenue durant le temps nécessaire à la stabilisation du catalyseur, tant en activité hydrogénante qu'en activité désulfurante (typiquement de 24 à 48 heures). Les résultats obtenus sur les catalyseurs A et D sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : performances des catalyseurs A et D pour la désulfuration de l'essence de FCC n°1.

	Catalyseur A			Catalyseur D	
T(°C)	250	260	270	250	260
S _{total}	160	130	90	130	65
HDS/%	83,5	86,6	90,7	86,6	93,3
%poids oléfines	26,7	26,1	25,5	23,0	21,1
HDO/%	25,2	26,9	28,6	35,6	40,9

[0056] On observe que pour des niveaux de désulfuration (HDS) comparables, le catalyseur A présente des taux d'hydrogénation des oléfines (HDO) moins importants que le catalyseur D. Le catalyseur A (conforme) est donc plus sélectif que le catalyseur D (non conforme)

Exemple 3 : Evaluation des performances des catalyseurs A et B.

[0057] Dans cet exemple les catalyseurs A (conforme) et B (conforme) sont évalués sur une essence de FCC n°2 plus faiblement soufrée que l'essence de FCC n°1, et dont les caractéristiques sont fournies dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : caractéristiques de l'essence de FCC n°2.

Soufre total (ppm) :	450
Oléfines (%poids) :	33,5
Aromatiques (%poids) :	28,2
Distillation ASTM :	PI : -5°C
	PF : 252°C

[0058] Les conditions de test sont les suivantes : P = 1,5 MPa relatif, VVH = 5 h⁻¹, H₂/charge = 300 NI/l, T = 270 - 280°C. Chaque condition opératoire est maintenue durant le temps nécessaire à la stabilisation du catalyseur, tant en activité hydrogénante qu'en activité désulfurante (typiquement de 24 à 48 heures). Les résultats obtenus sur les catalyseurs A et B sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6 : performances des catalyseurs A et B pour la désulfuration de l'essence de FCC n°2.

	Catalyseur A		Catalyseur B	
T(°C)	270	280	270	280
S _{total}	96	46	92	54
HDS/%	78,7	89,8	79,5	88,0
%poids oléfines	29,7	26,3	30,1	27,5
HDO/%	11,3	21,5	10,1	17,9

[0059] Pour des taux de désulfuration (HDS) similaires, le catalyseur B présente une activité hydrogénante (HDO) plus faible que le catalyseur A. Le catalyseur B (conforme) est donc également plus sélectif que le catalyseur D (non conforme).

Exemple 4 : Evaluation des performances des catalyseurs A et C.

[0060] Dans cet exemple le catalyseur A et le catalyseur C sont comparés en désulfuration d'une essence de FCC n°3 dépentanisée et très fortement soufrée dont les caractéristiques sont fournies dans le tableau 7.

Tableau 7 : caractéristiques de l'essence de FCC n°3.

Soufre total (ppm) :	2450
Oléfines (%poids) :	32,1
Aromatiques (%poids) :	36,2
Distillation ASTM :	PI : 39°C
	PF : 240°C

[0061] Les conditions de test sont les suivantes : P = 1,5 MPa relatif, VVH = 4 h⁻¹, H₂/charge = 300 NI/I, T = 290 - 310°C. Chaque condition opératoire est maintenue durant le temps nécessaire à la stabilisation du catalyseur, tant en activité hydrogénante qu'en activité désulfurante (typiquement de 24 à 96 heures). Les résultats obtenus sur les catalyseurs A et C sont présentés dans le tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8 : performances des catalyseurs A et C pour la désulfuration de l'essence de FCC n°3

	Catalyseur A		Catalyseur C	
T (°C)	290	310	290	310
S _{total}	420	115	645	305
HDS/%	82,9	95,3	73,7	87,6
%poids oléfines	25,0	19,7	27,1	23,2
HDO/%	22,1	38,6	15,6	27,7

[0062] L'évolution du taux d'hydrogénation des oléfines en fonction du niveau de désulfuration montre que les deux catalyseurs présentent des sélectivités comparables. Le catalyseur C n'est donc pas plus sélectif que le catalyseur A. En revanche, le catalyseur C est moins actif que le catalyseur A en hydrodésulfuration, ce qui peut potentiellement constituer un handicap en terme de durée de vie de ce type de catalyseur sur une unité industrielle. En terme de sélectivité, le catalyseur C reste néanmoins supérieur au catalyseur D (cf. exemple 2, tableau 4).

Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur G partiellement désactivé

[0063] Un échantillon de 100 ml de catalyseur B est soumis à une désactivation accélérée sur unité pilote dans les conditions suivantes : le catalyseur est opéré à 300°C sous un mélange constitué de l'essence 4 décrite dans l'exemple 6 et d'hydrogène injecté à hauteur de 100 normaux litres d'hydrogène par litre d'essence, avec un débit d'essence de 400 ml/h et sous une pression totale de 1 MPa relatif. Au bout de 800 heures, le réacteur est mis en stripage à 120°C sous azote afin d'éliminer les hydrocarbures adsorbés. Le catalyseur ainsi désactivé est appelé catalyseur G.

Exemple 6 : Evaluation de l'activité catalytique des différents catalyseurs

[0064] L'activité des catalyseurs B, D, E, F, G est évaluée par un test d'hydrodésulfuration d'un mélange de molécules modèles effectué dans un réacteur autoclave agité de 500 ml. Typiquement entre 2 g et 6 g de catalyseur sont sulfurés à pression atmosphérique en banc de sulfuration sous mélange H_2S/H_2 constitué de 15% volumique d' H_2S à 1 l/h/g de catalyseur et à 400°C durant deux heures.

[0065] La charge modèle utilisée pour le test d'activité présente la composition suivante : 1000 ppm de soufre sous forme thiophène, 10% poids d'oléfines sous forme de 2,3 diméthyl-butène-2 dans du n-heptane.

[0066] Ce mélange réactionnel a été choisi car jugé représentatif d'une essence de craquage catalytique. La pression totale du système est ensuite ajustée et maintenue à 3,5 MPa relatif par apport d'hydrogène et la température est ajustée à 250°C. Au temps $t=0$, le catalyseur est mis en contact avec le mélange réactionnel. Des prélèvements périodiques d'échantillons permettent de suivre l'évolution de la composition de la solution au cours du temps par analyse chromatographique en phase gaz. La durée du test est choisie de manière à obtenir des niveaux finaux de conversion du thiophène compris entre 50 et 90%.

[0067] L'activité du catalyseur est définie par rapport à la constante de vitesse pour la conversion du thiophène normalisée par volume de catalyseur. La constante de vitesse est calculée en considérant un ordre 1 pour la réaction,

$$A = k / (m_{\text{catalyseur}} \times DRT_{\text{catalyseur}})$$

avec :

A : activité du catalyseur, en $\text{min}^{-1} \text{cm}^3_{\text{catalyseur}}^{-1}$ (centimètre cube $^{-1}$)

k constante de vitesse pour la conversion du thiophène, en min^{-1}

$m_{\text{catalyseur}}$: masse de catalyseur utilisée en g (avant sulfuration)

DRT : densité de remplissage tassée du catalyseur, en cm^3/g

[0068] Les activités relatives des catalyseurs B, D, E et F ainsi obtenues sont reportées dans le tableau 9 ci-dessous,

Tableau 9 : activités relatives des catalyseurs B, D, E, F et G,

	Catalyseur B	Catalyseur D	Catalyseur E	Catalyseur F	Catalyseur G
Activité relative	100*	120	42	31	45
* base					

Exemple 7 : Evaluation des performances des catalyseurs B, D, E, F et G en enchaînement

[0069] L'essence n°4 décrite dans le tableau 10 est utilisée pour étudier les performances d'enchaînements de catalyseurs. Cette essence est issue d'une unité de FCC et a été dépentanisée.

Tableau 10 : caractéristiques de l'essence de FCC n°4

Soufre total (ppm) :	380
Oléfines (%poids) :	27,8
Oléfines (%poids) :	32,1
Aromatiques (%poids) :	33,9
Distillation ASTM :	PI : 55°C
	PF : 219°C

[0070] Les essais d'enchaînement sont réalisés dans une unité pilote munie de deux réacteurs en série, chacun chargé de 100 ml de catalyseur.

[0071] Les performances de différents enchaînements de catalyseurs ont été évaluées pour illustrer la présente invention. Pour chaque catalyseur, la procédure classique de sulfuration décrite précédemment a été mise en oeuvre, procédure identique pour l'ensemble des catalyseurs.

[0072] Les conditions opératoires de base utilisés pour l'ensemble des essais sont les suivantes à savoir une pression égale à 1,8 MPa relatif et un rapport hydrogène sur charge de 400 normaux litres par litre.

EP 1 612 255 B2

[0073] Les températures ont été ajustées pour atteindre une cible de teneur en soufre située entre 10 ppm et 15 ppm. Le tableau 11 suivant résume les performances des différents enchaînements évalués.

Tableau 11 : performances des catalyseurs seuls ou en enchaînement pour la désulfuration de l'essence de FCC n° 4

n° Essai	1	2	3	4	5	6	7
Catalyseurs	B	D	D+E	B+E	B+F	B+G	B+D
Temp. R1	28	27	275	280	280	280	280
Temp. R2	-	-	300	300	300	300	275
VVH R1 (h ⁻¹)	4	4	8	8	8	8	8
VVH R2 (h ⁻¹)	-	-	8	8	8	8	8
VVH globale (h ⁻¹)	4	4	4	4	4	4	4
S effluent, ppm	12	13	14	13	15	12	13
Mercaptans, ppm	9	10	7	8	8	7	10
HDO %	28	32	24,5	21,	20,1	21,4	30,6

[0074] Les deux réacteurs placés en série sont nommés respectivement réacteur 1 et réacteur 2. Le volume de catalyseur dans chaque réacteur est de 100 ml.

[0075] Les essais 1 et 2 ont été réalisés sur les catalyseurs B et D seuls. Le catalyseur D n'est pas conforme à l'invention. La perte en oléfines lors de l'essai 1 est inférieure à la perte en oléfines de l'essai 2 du fait de la différence de sélectivité entre les catalyseurs B et D.

[0076] La mise en oeuvre des catalyseurs E, F ou G en enchaînement avec les catalyseurs B ou D (essais 4, 5 conformes à l'invention) permet d'améliorer la sélectivité globale. En effet, pour des teneurs en soufre voisines dans les recettes, situées entre 12 et 15 ppm, les pertes en oléfines mesurées par le taux d'HDO sont diminuées par rapport aux essais 1 et 2, réalisés sur un catalyseur seul. De plus, on observe que les meilleurs résultats ont été obtenus pour les enchaînements 5 et 6 pour lesquels les catalyseurs utilisés dans les deux étapes sont conformes à l'invention.

[0077] L'essai n° 7 est réalisé à partir d'un enchaînement non conforme à l'invention pour lequel le réacteur 2 est chargé avec un catalyseur plus actif que celui chargé dans le réacteur 1. On constate, par rapport aux essais 3 à 6, une perte en oléfines et une teneur en mercaptans résiduels supérieures, pour une teneur en soufre dans les effluents équivalente.

[0078] La comparaison entre les essais qui précède met en outre en évidence la diminution de quantité de mercaptans dans le produit obtenu grâce à la mise en oeuvre de l'invention.

Revendications

- Procédé d'hydrodésulfuration d'une essence comprenant la mise en oeuvre d'un catalyseur comprenant un support et une phase active comprenant du nickel ou du cobalt et dans lequel le diamètre moyen de pores dudit catalyseur est supérieur à 20 nanomètres, ledit procédé comprenant au moins deux étapes successives d'hydrodésulfuration dans lequel ledit catalyseur est mis en oeuvre dans au moins une desdites étapes, l'activité du catalyseur d'une étape n+1 étant comprise entre 1% et 90% de l'activité du catalyseur de l'étape n, le catalyseur de l'étape n+1 comprenant une teneur en métaux inférieure à celle du catalyseur de l'étape n et les étapes successives étant réalisées sans dégazage intermédiaire.
- Procédé selon la revendication 1 dans lequel le diamètre moyen de pores est compris entre 20 et 100 nm.
- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le catalyseur contient au moins un métal du groupe VI.
- Procédé selon la revendication 3 dans lequel la densité surfacique du métal du groupe VI est comprise entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $40 \cdot 10^{-4}$ gramme d'oxyde dudit métal par m² de support.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le support est choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en

mélange avec l'alumine ou la silice alumine.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le support est constitué au moins en partie par une alumine.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la surface spécifique du support est inférieure à 200 m²/g.

8. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la température réactionnelle des étapes successives est comprise entre 150°C et 450°C, la pression est comprise entre 0,4 et 3 MPa relatifs et le rapport volumique hydrogène sur hydrocarbures H₂/HC est compris entre 50 N l/l et 800 N l/l.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel, pour chaque étape, la pression est inférieure à 2 MPa relatifs et la température supérieure à 250°C.

10. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'activité d'une étape est comprise entre 1% et 50% de l'activité du catalyseur de l'étape précédente.

11. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la température réactionnelle de l'étape n+1 est supérieure à celle de l'étape n.

12. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le catalyseur de l'étape n+1 est le catalyseur de l'étape n ayant subi une désactivation partielle.

13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel la désactivation du catalyseur est obtenue par mise au contact du catalyseur avec une charge contenant une fraction hydrocarbonée comprenant des oléfines à une température d'au moins 250°C.

14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le catalyseur de l'étape n est recyclé dans l'étape n+1 lorsque son activité a diminuée d'au moins 10%.

Patentansprüche

1. Hydrodesulfurierungsverfahren von Treibstoffen, umfassend die Anwendung eines Katalysators, der einen Träger und eine aktive Phase umfasst, welche Nickel oder Kobalt umfasst und wobei der mittlere Durchmesser der Poren des Katalysators mehr als 20 Nanometer beträgt, das Verfahren umfassend mindestens zwei aufeinanderfolgende Schritte der Hydrodesulfurierung, wobei der Katalysator in mindestens einem der Schritte angewendet wird, wobei die Tätigkeit des Katalysators eines Schritts n+1 zwischen 1% und 90% der Tätigkeit des Katalysators des Schritts n liegt, der Katalysator des Schritts n+1 einen geringeren Metallgehalt umfasst als derjenige des Katalysators von Schritt n, und die aufeinanderfolgenden Schritte ohne Zwischengasung durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der mittlere Durchmesser der Poren zwischen 20 und 100 nm liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator mindestens ein Metall der Gruppe VI enthaelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Oberflächendichte des Metalls der Gruppe VI zwischen 2, 10⁻⁴ und 40, 10⁻⁴ Gramm Oxid des Metalls pro m² des Trägers liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Träger aus der Gruppe gewählt ist, gebildet durch Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Siliziumdioxid-Aluminiumoxid oder Titan- oder Magnesiumoxid, verwendet alleine oder als Mischung mit Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid-Aluminiumoxid.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Träger mindestens teilweise aus Aluminiumoxid

besteht.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die spezifische Oberfläche des Trägers weniger als 200 m²/g beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktionstemperatur der aufeinanderfolgenden Schritte zwischen 150°C und 450°C liegt, der Druck zwischen 0,4 und 3 MPa (relativ) liegt und das Volumenverhältnis Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen H₂/HC zwischen 50 N l/l und 800 N l/l liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei für jeden Schritt der Druck unter 2 MPa (relativ) und die Temperatur über 250°C liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Tätigkeit eines Schrittes zwischen 1% und 50% der Tätigkeit des Katalysators des vorhergehenden Schrittes liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, wobei die Reaktionstemperatur des Schritts n+1 über derjenigen des Schritts n liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, wobei der Katalysator des Schritts n+1 der Katalysator des Schritts n ist, der einer teilweisen Deaktivierung unterzogen wurde.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Deaktivierung des Katalysators durch das Kontaktieren des Katalysators mit einer Charge, welche einen kohlenwasserstoffhaltigen Anteil enthält, welcher Olefine umfasst, bei einer Temperatur von mindestens 250°C erhalten wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Katalysator des Schritts n zum Schritt n+1 zurückgeführt wird, wenn sich seine Tätigkeit um mindestens 10% herabgesetzt hat.

Claims

1. A process for hydrodesulphurizing a gasoline, comprising employing a catalyst comprising a support and an active phase comprising nickel or cobalt and in which the mean pore diameter of said catalyst is more than 20 nanometres, said process comprising at least two successive hydrodesulphurization steps in which said catalyst is employed in at least one of said steps, the activity of the catalyst of a step n+1 is in the range 1 percent to 90% of the activity of the catalyst of step n, the catalyst of step n+1 has a lower metals content than that of the catalyst of step n, and the successive steps being carried out without intermediate degassing
2. A process according to claim 1, in which the mean pore diameter is in the range 20 to 100 nm.
3. A process according to claim 1 or claim 2, in which the catalyst contains at least one group VI metal.
4. A process according to claim 3, in which the surface density of the group VI metal is in the range 2×10^{-4} to 40×10^{-4} grams of the oxide of said metal per m² of support.
5. A process according to one of the preceding claims, in which the support is selected from the group constituted by aluminas, silica, silica aluminas or oxides of titanium or magnesium, used alone or as a mixture with alumina or silica alumina.
6. A process according to one of the preceding claims, in which the support is at least in part constituted by an alumina.
7. A process according to one of the preceding claims, in which the specific surface area of the support is less than 200 m²/g,
8. A process according to claim 1, in which the reaction temperature of the successive steps is in the range from 150°C to 450°C, the pressure is in the range from 0.4 to 3 MPa relative, and the volume ratio of hydrogen to hydrocarbons, H₂/HC, is in the range from 50 Nl/l to 800 Nl/l.

EP 1 612 255 B2

9. A process according to claim 8 in which, for each step, the pressure is less than 2 MPa relative and the temperature is more than 250°C.

5 10. A process according to claim 1, in which the activity of a step is in the range 1 percent to 50 percent of the activity of the catalyst in the preceding step.

11. A process according to claim 1, in which the reaction temperature in step n+1 is higher than that in step n.

10 12. A process according to claims 1, in which the catalyst of step n+1 is the catalyst of step n which has undergone partial deactivation.

13. A process according to claim 12, in which the catalyst is deactivated by bringing the catalyst into contact with a feed containing a hydrocarbon fraction comprising olefins at a temperature of at least 250 °C.

15 14. A process according to claim 13, in which the catalyst of step n is recycled to step n+1 when its activity has reduced by at least 10 percent.

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- US 5318690 A [0003]
- WO 0140409 A [0003]
- US 4203829 A [0005]
- US 4140626 A [0005]
- US 5525211 A [0005]
- US 5770046 A [0005]
- US 5340466 A [0005]
- US 6013598 A [0005]
- EP 1031622 A1 [0010] [0031]
- US 6231753 B [0011]
- US 6231754 B [0012]
- WO 03099963 A [0013]
- EP 1077247 A [0044]