



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 369 466 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
10.12.2003 Bulletin 2003/50

(51) Int Cl.7: **C10G 45/08**

(21) Numéro de dépôt: **03291115.8**

(22) Date de dépôt: **14.05.2003**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK

(30) Priorité: **03.06.2002 FR 0206815**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Uzio, Denis
78160 Marly le Roy (FR)**

- **Cremer, Stéphane
78100 St Germain en Laye (FR)**
- **Petit-Clair, Carine
78360 Montesson (FR)**
- **Marchal, Nathalie
69230 St Genis Laval (FR)**
- **Bouchy, Christophe
92500 Rueil Malmaison (FR)**
- **Picard, Florent
69360 St Symphorien D'Ozon (FR)**

(54) **Procédé d'hydrodésulfuration de coupes contenant des composés soufrés et des oléfines en présence d'un catalyseur supporté comprenant des métaux des groupes VIII et VIB**

(57) Procédé d'hydrodésulfuration de coupes essences en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB, et un support de surface spécifique inférieure à environ 200 m²/g, dans lequel la densité en

éléments du groupe VIB par unité de surface du support est comprise entre 4.10⁻⁴ et 36.10⁻⁴ g d'oxydes d'éléments du groupe VIB par m² de support.

EP 1 369 466 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un catalyseur comprenant au moins un support, au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII et permettant l'hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées, de préférence de type essences de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking ou craquage catalytique en lit fluidisé).

L'invention concerne plus particulièrement un procédé d'hydrodésulfuration de coupes essences en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB, et un support de surface spécifique inférieure à environ 200 m²/g, dans lequel la densité en éléments du groupe VIB par unité de surface du support est comprise entre 4.10⁻⁴ et 36.10⁻⁴ g d'oxydes d'éléments du groupe VIB par m² de support.

ART ANTERIEUR

[0002] Les coupes essences et plus particulièrement les essences issues du FCC contiennent environ 20 à 40 % de composés oléfiniques, 30 à 60 % d'aromatiques et 20 à 50 % de composés saturés de type paraffines ou naphthènes. Parmi les composés oléfiniques, les oléfines ramifiées sont majoritaires par rapport aux oléfines linéaires et cycliques. Ces essences contiennent également des traces de composés hautement insaturés de type dioléfiniques et qui sont susceptibles de désactiver les catalyseurs par formation de gommages. Ainsi, le brevet EP 685 552 B1 propose d'hydrogéner sélectivement les dioléfiniques, c'est à dire sans transformer les oléfines, avant d'effectuer l'hydrotraitement pour l'élimination du soufre. La teneur en composés soufrés de ces essences est très variable en fonction du type d'essence (vapocraqueur, craquage catalytique, cokéfaction...) ou dans le cas du craquage catalytique de la sévérité appliquée au procédé. Elle peut fluctuer entre 200 et 5000 ppm de S, de préférence entre 500 et 2000 ppm par rapport à la masse de charge. Les familles des composés thiophéniques et benzothiophéniques sont majoritaires, les mercaptans n'étant présents qu'à des niveaux très faibles généralement compris entre 10 et 100 ppm. Les essences de FCC contiennent également des composés azotés dans des proportions n'excédant généralement pas 100 ppm.

La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue le moins possible leur concentration en oléfines afin de conserver un indice d'octane élevé, mais que l'on diminue de façon importante leur teneur en soufre. Ainsi, les normes environnementales en vigueur et futures contraignent les raffineurs à diminuer la teneur en soufre dans les essences à des valeurs inférieures ou au plus égales à 50 ppm en 2003 et 10 ppm au-delà de 2005. Ces normes concernent la teneur totale en soufre mais également la nature des composés soufrés tels que les mercaptans. Les essences de craquage catalytique, qui peuvent représenter 30 à 50 % du pool essence, présentent des teneurs en oléfines et en soufre élevées. Le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90 %, à l'essence de FCC. La désulfuration (l'hydrodésulfuration) des essences et principalement des essences de FCC est donc d'une importance évidente pour le respect des spécifications. L'hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des essences de craquage catalytique, lorsqu'il est réalisé dans des conditions classiques connues de l'homme du métier permet de réduire la teneur en soufre de la coupe. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane de la coupe, en raison de la saturation de l'ensemble des oléfines au cours de 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 élevé.

[0003] 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 approximativement l'indice d'octane initial.

La demande de 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 conduisant à la formation des mercaptans, mettant en jeu l'H₂S formé par la réaction de désulfuration et les oléfines sont minimisées.

Enfin, le brevet US 5 968 346 propose un schéma permettant d'atteindre de teneurs résiduelles en soufre très faibles par un procédé en plusieurs étapes: hydrodésulfuration sur un premier catalyseur, séparation des fractions liquides et gazeuses, et second hydrotraitement sur un deuxième catalyseur. La séparation liquide/gaz permet d'éliminer l'H₂S formé dans le premier réacteur, afin d'aboutir à un meilleur compromis entre hydrodésulfuration et perte octane.

[0004] L'obtention de la sélectivité de réaction recherchée (ratio entre hydrodésulfuration et hydrogénation des oléfines) peut donc être en partie due au choix du procédé mais dans tous les cas l'utilisation d'un système catalytique intrinsèquement sélectif est très souvent un facteur clé.

[0005] D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des catalyseurs de type sulfure contenant un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt). Ainsi dans le brevet US 5 985 136, il est revendiqué qu'un catalyseur présentant une concentration de surface comprise entre 0,5.10⁻⁴ et 3.10⁻⁴ gMoO₃/m² permet d'atteindre des sélectivités élevées en hydrodésulfuration (93 % d'hydrodésulfuration (HDS) contre 33 % d'hydrogénation des oléfines (HDO)). Par ailleurs, selon les brevets US 4 140 626 et US

4 774 220, il peut être avantageux d'ajouter un dopant (alcalin, alcalino-terreux) à la phase sulfure conventionnelle (CoMoS) dans le but de limiter l'hydrogénation des oléfines.

[0006] Une autre voie permettant d'améliorer la sélectivité intrinsèque des catalyseurs est de tirer bénéfice de la présence de dépôts carbonés à la surface du catalyseur. Ainsi, le brevet US 4 149 965 propose de prétraiter un catalyseur conventionnel d'hydrotraitement de naphta pour le désactiver partiellement avant son utilisation pour l'hydrotraitement des essences. De même, la demande de brevet EP 0 745 660 A1 indique que le prétraitement d'un catalyseur afin de déposer entre 3 et 10 % poids de coke améliore les performances catalytiques. Dans ce cas, il est précisé que le ratio C/H ne doit pas être supérieur à 0,7.

RESUME DE L'INVENTION

[0007] Dans la présente invention, il a été trouvé un catalyseur utilisable dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence et permettant de réduire les teneurs en soufre total et en mercaptans des coupes hydrocarbonées et de préférence de coupes essences de FCC, sans perte importante d'essence et en minimisant la diminution de l'indice d'octane.

[0008] L'invention concerne plus précisément un procédé d'hydrodésulfuration de coupes essences en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB, et un support de surface spécifique inférieure à environ 200 m²/g, dans lequel la densité en éléments du groupe VIB par unité de surface du support est comprise entre 4.10⁻⁴ et 36.10⁻⁴ g d'oxydes d'éléments du groupe VIB par m² de support.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0009] La charge à hydrotraiter (ou hydrodésulfurer) au moyen du procédé selon l'invention est généralement une coupe essence contenant du soufre; telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). La dite 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 des points d'ébullition des hydrocarbures à 5 atomes de carbone 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 (essence issue d'une distillation directe (ou essence straight run selon la terminologie anglo-saxonne) ou de procédés de conversion (essence de cokéfaction ou de vapocraquage).

[0010] Les catalyseurs d'hydrodésulfuration selon l'invention sont des catalyseurs comprenant au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII sur un support approprié. Le ou les éléments du groupe VIB sont de préférence choisis parmi le molybdène et/ou le tungstène et le ou les éléments du groupe VIII sont de préférence choisis parmi le nickel et/ou le cobalt. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par: la silice, la famille des alumines de transition et les silices alumine, de manière très préférée, le support est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il peut éventuellement être constitué uniquement d'une alumine de transition.

[0011] La surface spécifique du support selon l'invention est généralement inférieure à environ 200 m²/g, de manière préférée inférieure à 170 m²/g et de manière encore plus préférée inférieure à 150 m²/g, voire inférieure à 135 m²/g. Le support peut être préparé en utilisant tout précurseur, toute méthode de préparation et tout outil de mise en forme connus de l'homme de métier.

[0012] 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.

[0013] 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 (par exemple MoO₃). Il s'agit dans ce cas d'un traitement oxydant mais une réduction directe peut également être effectuée. 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.

Des sels de métaux des groupes VIB et VIII utilisables dans le procédé selon l'invention sont par exemple le nitrate de cobalt, le nitrate d'aluminium, 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.

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.

[0014] Les catalyseurs selon l'invention présentent une densité d'éléments du groupe VIB (chrome, molybdène, tungstène) comprise entre 4.10⁻⁴ g et 36.10⁻⁴ g d'oxyde du élément du groupe VIB par m² de support, de préférence entre 4.10⁻⁴ g et 16.10⁻⁴ g d'oxyde du élément du groupe VIB par m² de support, et de manière très préférée entre 7.10⁻⁴ g et 15.10⁻⁴ g d'oxyde du élément du groupe VIB par m² de support. La surface spécifique du support ne doit généralement pas excéder environ 200 m²/g, et doit de manière préférée être inférieure à 170 m²/g et de manière encore plus préférée être inférieure à 150 m²/g, voire inférieure à 135 m²/g.

[0015] Il convient de noter que les deux critères doivent être généralement remplis simultanément car il existe une synergie entre ces deux paramètres.

Sans être lié par une quelconque théorie, l'élément du groupe VIB et sa répartition à la surface interviennent dans l'activation et la réactivité des molécules. Il convient de noter que les deux critères doivent être généralement remplis simultanément car il existe une synergie entre ces deux paramètres dans l'activation et la réactivité des 5 molécules. Par ailleurs, en présence des éléments (également appelés métaux) des groupes VIII et VIB, la surface du support peut jouer un rôle important dans le mécanisme d'activation et de migration de surface des molécules, notamment les oléfines, comme cela a été récemment proposé [R Prins Studies in Surface Science and Catalysis 138 p. 1-2]. La minimisation de ce processus d'activation pourrait éventuellement permettre de limiter les réactions mettant en jeu des composés oléfiniques : l'hydrogénation par addition d'hydrogène (pénalisante pour le maintien de l'indice d'octane) et la recombinaison avec l'H₂S (pénalisante pour la désulfuration). D'autre part, l'utilisation de support de surface spécifique importante est problématique dans le cas de charge fortement oléfiniques. En effet, l'acidité de surface augmentant avec la surface spécifique des supports, les réactions acido catalysées seront favorisées pour les supports de surface spécifique importante. Ainsi, les réactions de polymérisation ou de cokage conduisant à la formation de gommes ou de coke et finalement à la désactivation prématurée du catalyseur seront plus importantes sur des supports de surface spécifique élevée. Une meilleure stabilité des catalyseurs sera obtenue pour des supports de surface spécifique peu importante.

[0016] La teneur en éléments du groupe VIII du catalyseur selon l'invention est de préférence comprise entre 1 et 20 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIII, de préférence comprise entre 2 et 10 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIII et de manière plus préférée comprise entre 2 et 8 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIII. De préférence l'élément du groupe VIII est le cobalt ou le nickel ou un mélange de ces deux éléments, et de manière plus préférée l'élément du groupe VIII est constitué uniquement de cobalt et/ou de nickel.

[0017] La teneur en éléments du groupe VIB est de préférence comprise entre 1,5 et 60 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIB, de manière plus préférée entre 3 et 50 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIB. De préférence l'élément du groupe VIB est le molybdène ou le tungstène ou un mélange de ces deux éléments, et de manière plus préférée l'élément du groupe VIB est constitué uniquement de molybdène ou de tungstène.

[0018] Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans tout procédé, connu de l'homme du métier, permettant de désulfurer des coupes hydrocarbonées de type essences de craquage catalytique (FCC) par exemple en maintenant l'indice d'octane à des valeurs élevées. Il peut être mis en oeuvre dans tout type de réacteur opéré en lit fixe ou en lit mobile ou en lit bouillonnant, il est toutefois de préférence utilisé dans un réacteur opéré en lit fixe.

[0019] A titre indicatif, les conditions opératoires permettant une hydrodésulfuration sélective des essences de craquage catalytique sont une température comprise entre environ 200 et environ 400°C, préférentiellement entre environ 250 et environ 350°C, une pression totale comprise entre 1 MPa et 3 MPa et plus préférentiellement entre environ 1 MPa et environ 2,5 MPa avec un ratio : volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, compris entre environ 100 et environ 600 litres par litre et plus préférentiellement entre environ 200 et environ 400 litres par litre. Enfin, la Vitesse Volumique Horaire (VVH) est l'inverse du temps de contact exprimée en heure. Elle est définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur.

EXEMPLES

Préparation des catalyseurs :

[0020] Tous les catalyseurs à base de molybdène sont préparés selon la même méthode qui consiste à réaliser une

imprégnation à sec d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support. Les supports utilisés sont des alumines de transition présentant des couples surface spécifique et volume poreux variables: 130 m²/g et 1,04 cm³/g ; 170 m²/g et 0,87 cm³/g; 220 m²/g et 0,6 cm³/g; 60 m²/g et 0,59 cm³/g. Les concentrations en précurseurs de la solution aqueuse sont ajustées de manière à déposer sur le support les teneurs pondérales souhaitées. Le catalyseur est ensuite séché pendant 12 heures à 120°C puis calciné sous air à 500°C pendant 2 heures.

[0021] Tous les catalyseurs à base de tungstène sont préparés selon la même méthode qui consiste à réaliser une imprégnation à sec d'une solution de métatungstate d'ammonium et de nitrate de cobalt, le volume de la solution contenant les précurseurs des métaux étant rigoureusement égal au volume poreux de la masse de support. Les supports utilisés sont les mêmes que précédemment. Les concentrations en précurseurs de la solution aqueuse sont ajustées de manière à déposer sur le support les teneurs pondérales souhaitées. Le catalyseur est ensuite séché pendant 12 heures à 120°C puis calciné sous air à 500°C pendant 2 heures.

Evaluation des performances catalytiques :

[0022] Une essence de craquage catalytique (FCC) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1, est traitée par les différents catalyseurs La réaction est effectuée en faisant varier la température en réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, H₂/HC=300 litres/litres de charge hydrocarbonée, la température étant fixée à 280°C pour les catalyseurs à base de molybdène, et à 300°C pour les catalyseurs à base de tungstène. La VVH est variable afin de comparer les sélectivités obtenues (rapport k_{HDS}/k_{HDO}) à iso conversion en HDS, soit pour une conversion en hydrodésulfuration égale à environ 90 % pour tous les catalyseurs. Les catalyseurs sont préalablement traités à 350°C par une charge contenant 4 % poids de soufre sous forme de DMDS (diméthylsulfure) pour assurer la sulfuration des phases oxydes. La réaction se déroule en courant ascendant dans un réacteur tubulaire adiabatique. Dans tous les cas, l'analyse des composés soufrés organiques résiduels se fait après élimination de l'H₂S issu de la décomposition. Les effluents sont analysés par chromatographie en phase gazeuse pour la détermination des concentrations en hydrocarbures et par la méthode décrite par la norme NF M 07075 pour la détermination du soufre total. Les résultats sont exprimés en rapport de constante de vitesse k_{HDS}/k_{HDO} en supposant un ordre 1 par rapport aux composés soufrés pour la réaction d'hydrodésulfuration (HDS) et un ordre 0 par rapport aux oléfines pour la réaction d'hydrogénation des oléfines (HDO). Pour les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène, les valeurs sont normalisées en prenant respectivement le catalyseur 2 ou le catalyseur 12 comme référence. Ces valeurs sont données après 96 heures et 200 heures de fonctionnement afin de rendre compte respectivement de l'activité initiale et de la désactivation.

Tableau 1 :

caractéristiques de la coupe essence de FCC.	
S ppm	732
Aromatiques %pds	31,4
Paraffines % pds	30,4
Naphténiques % pds	6,7
Oléfines %pds	31,5
PI °C	70,5
PF°C	215,4

Exemple 1 (selon l'invention) :

[0023] Les catalyseurs à base de molybdène selon l'invention sont préparés selon la procédure décrite précédemment et leurs caractéristiques (densité en gramme d'oxyde de molybdène par mètre carré de support, teneurs en oxydes de cobalt et de molybdène du catalyseur calciné, surface BET du support) sont rassemblées dans le tableau 2. Les sélectivités K_{HDS}/K_{HDO} obtenues pour une conversion en HDS voisine de 90% à la VVH mentionnée sont également reportées dans ce tableau.

EP 1 369 466 A1

Tableau 2 :

Caractéristiques et performances des catalyseurs à base de molybdène selon l'invention.							
Catalyseur Catalyseur	Densité 2g MoO ₃ /m ²	% pds CoO	% pds MoO ₃	S BET m ² / g	VVH h ⁻¹ VVH h ⁻¹	k _{HDS} / k _{HDO} t=96h	K _{HDS} / k _{HDO} t=200h
1	4,3. 10 ⁻⁴	1,8	5,2	130	3,8	0,94	0,85
2	7,7.10 ⁻⁴	3,1	8,8	130	4,0	1	0,94
3	14,8. 10 ⁻⁴	5,3	15,3	130	5,3	1,32	1,21
4	35,8. 10 ⁻⁴	5,8	16,7	60	3,4	0,85	0,81
5	7,6 .10 ⁻⁴	3,8	11,0	170	3,1	0,78	0,71
6	16,5.10 ⁻⁴	5,8	16,6	130	3,3	0,82	0,74

Exemple 2 (comparatif) :

[0024] Dans cet exemple, la densité de molybdène a été modifiée afin de sortir de la gamme de densités selon l'invention. La VVH du test est également sélectionnée afin d'opérer avec une conversion en HDS sensiblement égale à 90 %. Le tableau 3 résume les caractéristiques des catalyseurs et les sélectivités obtenues.

Tableau 3 :

Caractéristiques et performances des catalyseurs comparatifs à base de molybdène testés sur une essence de craquage catalytique.							
Catalyseur Catalyseur	Densité g MoO ₃ /m ²	% pds CoO	% pds MoO ₃ m ² /g	S BET	VVH h ⁻¹ VVH h ⁻¹	K _{HDS} / K _{HDO} t=48h	k _{HDS} /k _{HDO} t=200h
7	2,8.10 ⁻⁴	1,2	3,5	130	2,4	0,59	0,56
8	37,1.10 ⁻⁴	10,2	29,2	130	7,0	0,65	0,61

Exemple 3 (comparatif)

[0025] Dans cet exemple, la surface spécifique du support a été modifiée afin d'être supérieure à 200 m²/g. La VVH de test est également sélectionnée afin d'opérer avec une conversion en HDS sensiblement égale à 90%. Le tableau 4 résume les caractéristiques des catalyseurs et les sélectivités obtenues.

Tableau 4 :

Caractéristiques et performances des catalyseurs comparatifs à base de molybdène testés sur une essence de craquage catalytique.							
Catalyseur	Densité 2g MoO ₃ /m ²	% pds CoO	% pds MoO ₃ m ² /g	S BET	VVH h ⁻¹ VVH h ⁻¹	k _{HDS} / k _{HDO} t=96h	k _{HDS} / k _{HDO} t=200h
9	7,9.10 ⁻⁴	4,9	14,1	220	3,5	0,67	0,63
10	4,3.10 ⁻⁴	2,9	8,4	220	1,6	0,40	0,33

Exemple 4 (selon l'invention):

[0026] Les catalyseurs à base de tungstène selon l'invention sont préparés selon la procédure décrite précédemment et leurs caractéristiques (densité en gramme d'oxyde de tungstène par mètre carré de support, teneurs en oxydes de cobalt et de tungstène du catalyseur calciné, surface BET du support) sont rassemblées dans le tableau 5. Les sélectivités k_{HDS}/k_{HDO} obtenues pour une conversion en HDS voisine de 90 % à la VVH mentionnée sont également reportées dans ce tableau.

Tableau 5 :

Caractéristiques et performances des catalyseurs à base de tungstène selon l'invention.							
Catalyseur Catalyseur	Densité g WO ₃ /m ²	% pds CoO	% pds WO ₃	S BET m ² / g	V _{VH} h ⁻¹ V _{VH} h ⁻¹	k _{HDS} / k _{HDO} t=96h	k _{HDS} / k _{HDO} t=200h
11	4,5. 10 ⁻⁴	1,2	5,5	130	1,5	0,93	0,88
12	8,0. 10 ⁻⁴	2,0	9,2	130	3,0	1,00	0,95
13	14,5.10 ⁻⁴	3,3	15,3	130	3,7	1,18	1,10
14	35,5. 10 ⁻⁴	3,6	16,9	60	3,5	0,80	0,74
15	8,2.10 ⁻⁴	2,6	11,9	170	3,2	0,88	0,82
16	16,2.10 ⁻⁴	3,6	16,8	130	4,0	0,86	0,81

Exemple 5 (comparatif) :

[0027] Dans cet exemple, la densité d'oxyde de tungstène a été modifiée afin de sortir de la gamme de densités selon l'invention. La V_{VH} du test est également sélectionnée afin d'opérer avec une conversion en HDS sensiblement égale à 90%. Le tableau 6 résume les caractéristiques des catalyseurs et les sélectivités obtenues.

Tableau 6 :

Caractéristiques et performances des catalyseurs comparatifs à base de tungstène testés sur une essence de craquage catalytique.							
Catalyseur Catalyseur	Densité gWO ₃ /m ²	% pds CoO	% pds WO ₃	S BET m ² / g	V _{VH} h ⁻¹ V _{VH} h ⁻¹	k _{HDS} / k _{HDO} t=96h	k _{HDS} / k _{HDO} t=200h
17	3,1.10 ⁻⁴	0,8	3,8	130	1,2	0,64	0,59
18	38,0 10 ⁻⁴	6,6	30,9	130	6,5	0,60	0,55

Exemple 6 (comparatif)

[0028] Dans cet exemple, la surface spécifique du support utilisé est supérieure à 200 m²/g. La V_{VH} de test est sélectionnée afin d'opérer avec une conversion en HDS sensiblement égale à 90 %. Le tableau 7 résume les caractéristiques des catalyseurs et les sélectivités obtenues.

Tableau 7 :

Caractéristiques et performances des catalyseurs comparatifs à base de tungstène testés sur une essence de craquage catalytique.							
Catalyseur Catalyseur	Densité gWO ₃ /m ²	% pds CoO	% pds WO ₃	S BET m ² /g	V _{VH} h ⁻¹	k _{HDS} / k _{HDO} t=96h	k _{HDS} / k _{HDO} t=200h
19	8,4.10 ⁻⁴	3,2	15,1	220	3,6	0,76	0,69
20	4,3.10 ⁻⁴	1,8	8,5	220	2,7	0,70	0,64

Revendications

1. Procédé d'hydrodésulfuration de coupes essences en présence d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB, et un support de surface spécifique inférieure à environ 200 m²/g, dans lequel la densité en éléments du groupe VIB par unité de surface du support est comprise entre 4.10⁻⁴ et 36.10⁻⁴ g d'oxydes d'éléments du groupe VIB par m² de support.
2. Procédé d'hydrodésulfuration selon la revendication 1 dans lequel la densité en éléments du groupe VIB par unité de surface du support est comprise entre 4.10⁻⁴ g et 16.10⁻⁴ g d'oxydes d'éléments du groupe VIB par m² de support.

EP 1 369 466 A1

3. Procédé d'hydrodésulfuration selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la teneur en éléments du groupe VIII du catalyseur est comprise entre 1 et 20 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIII et la teneur en éléments du groupe VIB est comprise entre 1,5 et 60 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIB.
- 5 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur comprend au moins un élément du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur comprend au moins un élément du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le support du catalyseur est un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le support du catalyseur comprend au moins 90 % poids d'alumine de transition.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la charge à hydrodésulfurer est une coupe essence contenant du soufre issue d'une unité de cokéfaction, de viscoréduction, de vapocraquage, ou de craquage catalytique.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la charge à hydrodésulfurer est une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement des points d'ébullition des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à environ 250°C.
- 25 10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel les conditions opératoires d'hydrodésulfuration sont une température comprise entre environ 200 et environ 400°C, une pression totale comprise entre 1 MPa et 3 MPa, et un ratio : volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, compris entre environ 100 et environ 600 litres par litre.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 29 1115

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 6 126 814 A (KAUFMAN JEFFREY L (US) ET AL) 3 octobre 2000 (2000-10-03) * revendications 1,2 * * colonne 2, ligne 13 - ligne 20 * * colonne 5, ligne 1 - ligne 14 * -----	1,3-6, 8-10	C10G45/08 C10G45/08
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		24 septembre 2003	De Herdt, O.
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	

EPO FORM 1503 03/02 (P04C02)

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

EP 03 29 1115

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.

24-09-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6126814 A	03-10-2000	AU 2252797 A	12-11-1997
		CA 2244374 A1	30-10-1997
		EP 0883663 A1	16-12-1998
		JP 2000505358 T	09-05-2000
		WO 9740120 A1	30-10-1997
		US 6231753 B1	15-05-2001
		US 6409913 B1	25-06-2002
		US 6231754 B1	15-05-2001

EPO FORM P0460

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