

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 369 467 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: **03291116.6**

(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 0206816**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole
95852 Rueil-Malmaison cedex (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Uzio, Denis**
78160 Marly le Roi (FR)

• **Cremer, Stéphane**

78100 St Germain en Laye (FR)

• **Marchal, Nathalie**

69230 St Genis Laval (FR)

• **Bouchy, Christophe**

92500 Rueil Malmaison (FR)

• **Picard, Florent**

69360 St Samphorien d'Ozon (FR)

• **Petit-Clair, Carine**

78360 Montesson (FR)

(54) **Procédé d'hydrodésulfuration de coupes contenant des composés soufrés et des oléfines en présence d'un catalyseur comprenant un élément du groupe VIII et du tungstène**

(57) Procédé d'hydrodésulfuration de coupes essences en présence d'un catalyseur comprenant au moins un support, au moins un élément du groupe VIII et du tungstène, dans lequel le rapport atomique (élé-

ment du groupe VIII) / (élément du groupe VIII + tungstène) est supérieur à 0,15 et inférieur à 0,50.

EP 1 369 467 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un catalyseur comprenant au moins un support, au moins un élément du groupe VIII et du tungstène, 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 support, au moins un élément du groupe VIII et du tungstène, dans lequel le rapport atomique (élément du groupe VIII) / (élément du groupe VIII + tungstène) est supérieur à 0,15 et inférieur à 0,50.

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 5985136, 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 4149965 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'hydrosulfuration 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'hydrosulfuration de coupes essences en présence d'un catalyseur comprenant au moins un support, au moins un élément du groupe VIII et du tungstène, dans lequel le rapport atomique (élément du groupe VIII) / (élément du groupe VIII + tungstène) est supérieur à 0,15 et inférieur à 0,50, de préférence supérieur à 0,20 et inférieur à 0,50.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0009] La charge à hydrotraiter (ou hydrosulfurer) 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'hydrosulfuration selon l'invention sont des catalyseurs comprenant du tungstène et au moins un élément du groupe VIII sur un support approprié. 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 du tungstène 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 du tungstène, et éventuellement une mise en forme du catalyseur, celui-ci subit 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 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 d'éléments du groupe VIII et du tungstène utilisables dans le procédé selon l'invention sont par exemple le nitrate de cobalt, le nitrate d'aluminium, 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.

[0014] 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 en dehors du réacteur) du réacteur d'hydrosulfuration à des températures comprises entre 200 et 600°C et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

[0015] D'autre part, l'utilisation de support de surface spécifique importante est parfois 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 gommages ou de coke et finalement à la désactivation prématurée du catalyseur seront dans ce cas plus importantes sur des supports de surface spécifique élevée. Une meilleure stabilité des catalyseurs sera alors obtenue pour des supports de surface spécifique peu importante. Dans ce cas la surface spécifique du support ne doit préférentiellement pas excéder environ 300 m²/g et doit de manière plus préférée être inférieure à 280 m²/g, voire inférieure à 150 m²/g.

[0016] La teneur en éléments du groupe VIII du catalyseur selon l'invention est de préférence comprise entre 1 % poids et 20 % poids d'oxydes d'éléments du groupe VIII, de préférence comprise entre 2 % poids 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 tungstène est de préférence comprise entre 1,5 % poids et 60 % poids d'oxyde de tungstène, de manière plus préférée entre 3 % poids et 50 % poids d'oxyde de tungstène. Le rapport atomique (élément du groupe VIII) / (élément du groupe VIII + tungstène) est supérieur à 0,15 et inférieur à 0,50, de préférence supérieur à 0,20 et inférieur à 0,50, de manière plus préférée supérieur à 0,20 et inférieur ou égal à 0,45, voire supérieur à 0,30 et inférieur ou égal à 0,45. De manière très préférée, ledit rapport atomique est supérieur ou égal à 0,35 et inférieur ou égal à 0,40.

[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 hydrosulfuration sélective des essences de craquage catalytique sont une température comprise entre environ 200°C et environ 400°C, préférentiellement entre environ 250°C 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. Généralement, les vitesses volumiques horaires (VVH) sont comprises entre 1 et 15 h⁻¹. La VVH se définit par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur.

EXEMPLES:

Préparation des catalyseurs.

Catalyseur A (non conforme) :

[0020] Le catalyseur A à base de molybdène est préparé par ajout du cobalt et du molybdène sur un support alumine qui se présente sous la forme " bille ". Ces deux éléments sont introduits simultanément par imprégnation à sec du support. Le sel de cobalt utilisé est le nitrate de cobalt, le précurseur de molybdène étant l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution de l'heptamolybdate d'ammonium dans l'eau avec ajout d'eau oxygéné (H₂O₂/MoO₃=0.5) de manière à faciliter la solubilisation du molybdène, la solubilisation du Co ne posant pas de problème. L'imprégnation de la solution se fait ensuite au goutte à goutte sur l'alumine. Après imprégnation à sec, les billes sont laissées à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12h puis sont séchées une nuit à 120°C et enfin calcinées à 500°C (pente=5°C/min) pendant 2 heures sous air sec (1 l/h/g de catalyseur). Les caractéristiques du catalyseur A sont fournies dans le tableau 1 ci-dessous:

Tableau 1.:

caractéristiques du catalyseur A (non conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique MoO ₃ mole/m ²	Co/ (Co+Mo)
SCM139XL	135	3,56.10 ⁻⁶	6,40.10 ⁻⁶	0,36

Catalyseur B (non conforme) :

[0021] Le catalyseur B à base de molybdène est préparé de la même manière que le catalyseur A, avec une alumine de surface spécifique élevée pour diminuer la densité surfacique de l'oxyde de molybdène. Les caractéristiques du catalyseur B sont fournies dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2.:

caractéristiques du catalyseur B (non conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique MoO ₃ mole/m ²	Co/(Co+ Mo)
GFSA	273	3,14.10 ⁻⁶	4,60.10 ⁻⁶	0,40

Catalyseur C (conforme) :

[0022] Le catalyseur C à base de tungstène est préparé par ajout du cobalt et du tungstène sur un support alumine qui se présente sous forme bille. Les deux éléments sont introduits simultanément par imprégnation à sec du support. Le sel de cobalt employé est le nitrate de Co, le précurseur du tungstène étant le métatungstate d'ammonium. L'imprégnation de la solution s'effectue au goutte à goutte sur l'alumine. Après imprégnation à sec, les billes sont laissées à maturer en atmosphère saturée en eau durant 12h puis séchées une nuit à 120°C et calcinées à 500°C (pente=5°C/min) pendant 2 heures sous air sec (11/h/g de catalyseur). Les caractéristiques du catalyseur C sont fournies dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3.:

caractéristiques du catalyseur C (conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²	Co/(Co+ W)
SCM139XL	135	3,88.10 ⁻⁶	6,21.10 ⁻⁶	0,38

Catalyseur D (conforme) :

[0023] Le catalyseur D à base de tungstène est préparé de la même manière que le catalyseur C, avec une alumine de surface spécifique élevée pour diminuer la densité surfacique de l'oxyde de tungstène. Les caractéristiques du catalyseur D sont fournies dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4.:

caractéristiques du catalyseur D (conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²	Co/(Co+ W)
GFSA	273	3,14.10 ⁻⁶	4,66.10 ⁻⁶	0,40

Catalyseur E (non conforme) :

[0024] Le catalyseur E est préparé de même manière que le catalyseur C. La densité surfacique de l'oxyde de tungstène est identique à celle du catalyseur C (conforme), tandis que celle du cobalt est diminuée. Les caractéristiques du catalyseur E sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5.:

caractéristiques du catalyseur E (non conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²	Co/(Co+W)
SCM139XL	135	6,90.10 ⁻⁷	6,21.10 ⁻⁶	0,10

Catalyseur F (conforme) :

[0025] Le catalyseur F est préparé de même manière que le catalyseur C. La densité surfacique de l'oxyde de tungstène est identique à celle du catalyseur C (conforme), tandis que celle du cobalt est diminuée. Les caractéristiques du catalyseur F sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6.:

caractéristiques du catalyseur F (conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²	Co/(Co+W)
SCM139XL	135	1,27.10 ⁻⁶	6,21.10 ⁻⁶	0,17

Catalyseur G (conforme) :

[0026] Le catalyseur G est préparé de même manière que le catalyseur C. La densité surfacique de l'oxyde de tungstène est identique à celle du catalyseur C (conforme), tandis que celle du cobalt est diminuée. Les caractéristiques du catalyseur G sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7.:

caractéristiques du catalyseur G (conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²	Co/(Co+W)
SCM139XL	135	1,75.10 ⁻⁶	6,21.10 ⁻⁶	0,22

Catalyseur H (conforme) :

[0027] Le catalyseur H est préparé de même manière que le catalyseur C. La densité surfacique de l'oxyde de tungstène est identique à celle du catalyseur C (conforme), tandis que celle du cobalt est augmentée. Les caractéristiques du catalyseur H sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8.:

caractéristiques du catalyseur H (conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²	Co/(Co+W)
SCM139XL	135	5,08.10 ⁻⁶	6,21.10 ⁻⁶	0,45

Catalyseur I (non conforme) :

[0028] Le catalyseur I est préparé de même manière que le catalyseur C. La densité surfacique de l'oxyde de tungstène est identique à celle du catalyseur C (conforme), tandis que celle du cobalt est augmentée. Les caractéristiques du catalyseur I sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8.:

caractéristiques du catalyseur 1 (non conforme).				
Support	S _{BET} du support m ² /g	Densité surfacique CoO mole/m ²	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²	Co/(Co+ W)
SCM139XL	135	7,00.10 ⁻⁶	6,21.10 ⁻⁶	0,53

Exemple 1 (selon l'invention)

[0029] Les performances des catalyseurs CoMo et CoW ont été comparées pour des densités surfaciques voisines en Mo et en W, ainsi que pour des rapports atomiques Co/Co+ (Mo ou W) comparables.

EP 1 369 467 A1

Les catalyseurs A, B, C et D précédemment décrits ont été testés dans la réaction de désulfuration sélective d'une charge modèle type essence de FCC. Le test est effectué en réacteur Grignard (batch) à 200°C sous une pression d'hydrogène de 3,5 MPa maintenue constante. La charge modèle est constituée par 1000 ppm de méthyl-3 thiophène et 10% pds de diméthyl-2,3 butène-2 dans du n-heptane. Le volume de solution est de 210 cc à froid, la masse de catalyseur testée étant de 4 grammes (avant sulfuration). Avant test, le catalyseur est préalablement sulfuré en banc de sulfuration, sous mélange H₂S/H₂ (4l/h, 15% vol H₂S) à 500°C durant deux heures (rampe de 5°C/min) puis réduit sous H₂ pur à 200°C durant deux heures. Le catalyseur est ensuite transféré dans le réacteur Grignard à l'abri de l'air. Les tests sont poursuivis jusqu'à des taux d'HDS (conversion du méthyl-3 thiophène) voisins de 90 %.

[0030] La constante de vitesse (normalisée par g de catalyseur) est calculée en considérant un ordre 1 pour la réaction de désulfuration (k_{HDS}), et un ordre 0 pour la réaction d'hydrogénation (k_{HDO}). On définit la sélectivité d'un catalyseur par le rapport de ses constantes de vitesse, k_{HDS}/k_{HDO} . Les constantes de vitesses relatives par rapport au catalyseur A des catalyseurs A, B, C et D ainsi que leur sélectivité sont reportées dans le tableau 9 ci-dessous. De manière surprenante, les catalyseurs à base de tungstène sont plus sélectifs, à iso densité de surface, que les catalyseurs à base de molybdène.

Tableau 9.:

propriétés catalytiques des catalyseurs A, B, C et D.					
Catalyseur	k HDS	k HDO	k HDS / k HDO	Co/Co+ (W ou Mo)	Densité surfacique MoO ₃ ou WO ₃ mole/m ²
A (Mo)	1,00	1,62	0,62	0,36	6,40.10 ⁻⁶
B (Mo)	1,26	2,29	0,55	0,40	4,60.10 ⁻⁶
C (W)	0,75	1,05	0,71	0,38	6,21.10 ⁻⁶
D (W)	1,07	1,67	0,64	0,40	4,66.10 ⁻⁶

Exemple 2 (selon l'invention) :

[0031] Les catalyseurs C, E, F, G, H, I sont testés sur charge modèle, suivant le même protocole que décrit dans l'exemple 1. Les constantes de vitesse relatives des catalyseurs ainsi que leur sélectivité sont reportées dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10.:

propriétés catalytiques des catalyseurs C, E, F, G, H, I.					
Catalyseur	k HDS	k HDO	k HDS / k HDO	Co/(Co+W)	Densité surfacique WO ₃ mole/m ²
C	0,75	1,05	0,71	0,38	6,21.10 ⁻⁶
E	0,39	0,80	0,49	0,10	6,21.10 ⁻⁶
F	0,53	0,88	0,60	0,17	6,21.10 ⁻⁶
G	0,60	0,91	0,66	0,22	6,21.10 ⁻⁶
H	0,65	0,95	0,68	0,45	6,21.10 ⁻⁶
I	0,50	0,93	0,54	0,53	6,21.10 ⁻⁶

[0032] Le catalyseur E voit sa sélectivité fortement diminuer pour un rapport Co/(Co+W) de 0,10. De la même manière, le catalyseur I présentant un rapport Co/(Co+W) trop élevé (0,53) voit sa sélectivité diminuer.

Revendications

- Procédé d'hydrodésulfuration de coupes essences en présence d'un catalyseur comprenant au moins un support, au moins un élément du groupe VIII et du tungstène, dans lequel le rapport atomique (élément du groupe VIII) / (élément du groupe VIII + tungstène) est supérieur à 0,15 et inférieur à 0,50.
- Procédé d'hydrodésulfuration selon la revendication 1 dans lequel le rapport atomique (élément du groupe VIII) /

(élément du groupe VIII + tungstène) est supérieur à 0,20 et inférieur ou égal à 0,45.

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 10% poids d'oxydes d'éléments du groupe VIII et la teneur en tungstène est comprise entre 1,5 % poids et 60 % poids d'oxyde de tungstène.

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 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.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le support du catalyseur comprend au moins 90% poids d'alumine de transition.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 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.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 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.

9. Procédé selon la revendication 8 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.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel la charge à hydrodésulfurer est une coupe essence fortement oléfinique et la surface spécifique du catalyseur n'excède pas 300 m²/g.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 29 1116

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)
X	US 4 113 603 A (BAUER WILLIAM V ET AL) 12 septembre 1978 (1978-09-12) * revendications 1,5,11 * * colonne 2, ligne 19 - colonne 3, ligne 5 * exemple 1 *	1-4,7,9,10	C10G45/08 C10G45/08
A	US 4 334 982 A (JACQUIN YVES ET AL) 15 juin 1982 (1982-06-15) * revendications 1,3,5,9,15,16 * * colonne 2, ligne 58 - ligne 62 * * exemple 1 *	1-5,7-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 24 septembre 2003	Examineur 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 03.82 (P04C02)

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

EP 03 29 1116

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 4113603 A	12-09-1978	BE 868134 A1	02-10-1978
		CA 1097244 A1	10-03-1981
		DE 2826041 A1	26-04-1979
		FI 781895 A ,B,	20-04-1979
		FR 2406662 A1	18-05-1979
		GB 1570667 A	02-07-1980
		IT 1105032 B	28-10-1985
		JP 1187782 C	30-01-1984
		JP 54058708 A	11-05-1979
		JP 58021954 B	04-05-1983
		NL 7806288 A ,B,	23-04-1979
US 4334982 A	15-06-1982	FR 2457317 A1	19-12-1980
		BE 883332 A1	17-11-1980
		DE 3019216 A1	04-12-1980
		GB 2051120 A ,B	14-01-1981
		IT 1140968 B	10-10-1986
		JP 55155090 A	03-12-1980
		NL 8002881 A	25-11-1980

EPO FORM P0460

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