

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 556 612**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **83 20434**

⑤1 Int Cl⁴ : B 01 J 37/20 // C 10 G 35/06, 45/04.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 19 décembre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 21 juin 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *EURECAT - EUROPEENNE DE RETRAI-
TEMENT DE CATALYSEURS. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Georges Berrebi.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Institut français du pétrole.

⑤4 Procédé de présulfuration de catalyseur de traitement d'hydrocarbures.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement d'un cata-
lyseur neuf ou régénéré comportant l'incorporation dans la
porosité du catalyseur d'un polysulfure organique.

A titre de promoteur, on ajoute au polysulfure, un aldéhyde
ou un alcool ou une cétone, un éther ou un acide organique.

L'invention s'applique notamment aux catalyseurs de désul-
furation ou d'hydrodésulfuration de diverses essences hydro-
carbonées.

FR 2 556 612 - A1

- 1 -

La présente invention concerne un procédé de présulfuration de catalyseur de traitement d'hydrocarbures.

Il est souvent souhaitable de procéder à une sulfuration (généralement appelée "présulfuration") des métaux entrant dans la composition de
5 certains catalyseurs de raffinage et/ou d'hydroconversion d'hydrocarbures soit lorsque ces catalyseurs sont neufs soit à l'issue de la régénération de ces catalyseurs avant de les réutiliser.

Une présulfuration des catalyseurs neufs ou régénérés est ainsi souhaitable pour l'emploi de ces catalyseurs dans les réactions de raffinage,
10 par exemple les réactions de désulfuration ou hydrodésulfuration de diverses essences, par exemple des essences de craquage catalytique ou de craquage à la vapeur dont il convient, avant l'emploi, d'abaisser la teneur en soufre sans modifier l'indice d'octane de ces essences ou en le modifiant aussi peu que possible.

15 Le catalyseur utilisé pour ce type de désulfuration ou d'hydrodésulfuration renferme un support, généralement non acide, par exemple une alumine ou des mélanges d'alumine ou tout autre support adéquat à base d'au moins un oxyde d'un métal ou de métalloïde (magnésie, silice, silicemagnésies, les aluminés bores, les argiles, les charbons, les aluminés
20 fluorées, les silices aluminés, les silices fluorées) ce ou ces mélanges de supports pouvant au moins en partie se présenter sous forme amorphe ou sous forme cristallisée (zéolites) et le catalyseur renfer-

mant en outre 0,2 à 30 % d'au moins un métal actif des groupes VI, VIII ou autre choisi par exemple dans le groupe constitué, par le cobalt, le molybdène, le nickel et le tungstène. On utilise généralement un couple de deux de ces métaux, par exemple l'un des couples
5 cobalt-molybdène, nickel-molybdène, cobalt-tungstène, tungstène-molybdène, cobalt-nickel, nickel-tungstène. On peut toujours à titre d'exemple utiliser un métal noble du groupe VIII de la famille du platine : Pt, Pd...etc...

Ainsi, avant d'être utilisé, le catalyseur, neuf ou régénéré, est
10 soumis généralement dans l'art antérieur, à une sulfuration (présulfuration) effectuée dans le réacteur d'hydrodésulfuration. Cette sulfuration permet d'inclure dans le catalyseur, par exemple, 50 à 110 % environ des quantités stoechiométriques de soufre calculées sur les quantités de sulfure de formule, (selon les métaux présents), Co_9S_8 ,
15 Mo S_2 , WS_2 et Ni_3S_2 .

Cette sulfuration (présulfuration) est effectuée, dans l'art antérieur, à une température voisine ou plus élevée (ainsi supérieure à 180°C et plus particulièrement au-dessus de 250°C) par rapport à la température réactionnelle choisie pour la réaction d'hydrodésulfuration, pendant
20 quelques heures, au moyen d'un mélange d'hydrogène sulfuré généralement dilué dans de l'hydrogène (proportion d'hydrogène sulfuré dans l'hydrogène de l'ordre de 0,5 à 5 % en volume) avec une vitesse spatiale adéquate de l'ordre, par exemple, de environ 1.000 à 3.000 litres de gaz dans les conditions normales de température et pression par litre de
25 catalyseur et par heure (USP 4,334,982). La sulfuration (ou présulfuration) proprement dite peut être effectuée par palier de température (brevet français n° 2.476.118). On peut utiliser divers agents de sulfuration, autres que l'hydrogène sulfuré (H_2S) et par exemple un composé sulfuré de la famille des mercaptans, le sulfure de carbone
30 (CS_2), des sulfures ou des disulfures, les composés thiophéniques et, de préférence le diméthylsulfure (DMS) et le diméthyldisulfure (DMDS).

Une sulfuration ou présulfuration de catalyseur régénéré est également souhaitable dans les réactions d'hydroreformatage d'hydrocarbures (reforming notamment d'un naphta) et de production d'hydrocarbures aromatiques ("Aromizing") par exemple la production de benzène, de toluène et
5 de xylènes (ortho, méta ou para), soit à partir d'essences insaturées ou non (par exemple des essences de pyrolyse, de craquage, en particulier de steam cracking (craquage à la vapeur), ou de reformatage catalytique), soit encore à partir d'hydrocarbures naphténiques capables par déshydrogénation de se transformer en hydrocarbures aromatiques.

10 Le catalyseur peut renfermer, par exemple, au moins un métal de la famille du platine, c'est-à-dire un métal noble tel que platine, palladium, iridium, rhodium, ruthénium, osmium déposé sur un support adéquat (alumine, silice, silice-alumine, alumines fluorées, silices fluorées, zéolite, etc... ou des mélanges de tels supports). La
15 teneur totale en métaux nobles est comprise par exemple entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au catalyseur. Le catalyseur également peut renfermer généralement au moins un halogène (chlore, fluor, etc...) avec une teneur pondérale de 0 à 15 %. Eventuellement encore, le catalyseur renferme au moins un métal promoteur choisi dans les groupes
20 les plus divers de la classification périodique des éléments, la teneur pondérale en métal promoteur variant par exemple entre 0,1 et 15 %.

Pour ces réactions de reformatage catalytique ou de production d'hydrocarbures aromatiques, la sulfuration du catalyseur neuf ou régénéré est accompagnée d'une réduction à l'hydrogène de catalyseur et s'effectue
25 en tête du réacteur ou au voisinage de la tête du réacteur. La température dans la zone de sulfuration est imposée par la température à laquelle s'effectue la réduction, soit généralement entre 480 et 600°C dans la plupart des cas. La difficulté de ce type de sulfuration sur le site, c'est-à-dire au voisinage des réacteurs à
30 entraîné des mises en oeuvre de sulfuration souvent fastidieuses quoiqu'efficaces (USP 4,172,027).

L'agent de sulfuration utilisé est soit de l'hydrogène sulfuré pur ou dilué par de l'hydrogène ou par des hydrocarbures gazeux, soit encore du diméthylsulfure dilué par de l'hydrogène, ou d'autres composés sulfurés tels que des sulfures d'alkyle ou des alkylmercaptans, 5 dilués par de l'hydrogène. La pression utilisée est celle qui règne dans le réacteur de reforming ou de production d'hydrocarbures aromatiques, la durée de la réaction variant de quelques minutes à quelques jours selon les conditions opératoires choisies. (voir USP 4,172,027).

Une sulfuration (présulfuration) d'un catalyseur neuf ou régénéré 10 convient encore, dans certains cas, pour la sulfuration partielle ou totale de catalyseur, également à base d'un des supports déjà cités et d'au moins un des métaux actifs déjà cités, utilisables dans des réactions, de conversions d'hydrocarbures telles que les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'alkylation, d'hydroalkylation, 15 de déalkylation, d'hydrodéalkylation, de déalkylation à la vapeur d'eau, d'isomérisation et d'hydrodémétallisation des charges lourdes.

La sulfuration ou présulfuration, lorsqu'elle est nécessaire, peut s'opérer avantageusement selon l'une ou l'autre des techniques de l'art antérieur rappelées ci-dessus.

20 Les métaux des catalyseurs utilisés en raffinage, hydrorafinage ou en pétrochimie, qu'ils soient neufs ou régénérés sont le plus souvent sous forme oxydée, parfois sous forme métallique (pour certains métaux des catalyseurs de reforming notamment). Or, les métaux de ces catalyseurs, n'étant souvent actifs que sous forme sulfurée ou au moins partielle- 25 ment sulfurée, il est donc nécessaire au raffineur ou au pétrochimiste d'opérer une sulfuration du catalyseur préalablement à sa mise en oeuvre.

Actuellement, la régénération des catalyseurs se fait de plus en plus chez un spécialiste de la régénération de catalyseurs, parfois loin de l'unité industrielle. Or, il paraît raisonnable de penser à restituer au raffineur un produit prêt à l'emploi, ce que permet le procédé de la 30 demande de brevet français 83 11048 du 30 juin 1983, dans lequel un

composé sulfuré est incorporé dans la masse catalytique, lequel composé, provoquera la sulfuration ou la présulfuration du catalyseur lorsque, ultérieurement, dans la zone réactionnelle (zone de traitement de la charge) ou à proximité immédiate de la zone réactionnelle, le catalyseur sera mis en contact d'hydrogène. Bien entendu, l'incorporation dudit composé sulfuré peut, si on le désire, dans cette demande de brevet français N°83/11048, être effectué à proximité de l'unité industrielle ou même sur le lieu de traitement de catalyseur ; le procédé d'incorporation dudit composé sulfuré peut être effectué en hors site également sur un catalyseur neuf ou régénéré, avant sa mise en oeuvre dans l'unité industrielle.

D'une façon plus précise, le procédé de sulfuration du catalyseur dans la demande de brevet français 83 11048 est caractérisée par une étape préliminaire dite d'incorporation dans la masse catalytique, d'un composé sulfuré de nature particulière :

15 L'étape préliminaire d'introduction d'un composé sulfuré (selon la dite demande de brevet) qu'arbitrairement on appellera prétraitement "hors site" ou "ex-situ", qu'elle soit effectuée à proximité du site de l'unité industrielle ou à distance plus ou moins grande géographiquement de l'unité industrielle (là où le catalyseur a été régénéré ou là où il a été fabriqué par exemple) ne se fait de toute façon plus au voisinage immédiat du réacteur (on écrira arbitrairement "in-situ" c'est-à-dire en tête des réacteurs ou dans des zones plus ou moins en communication directe avec ces réacteurs, nécessitant d'opérer dans des conditions opératoires, (de température, pression ou autres), im-

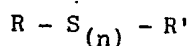
20 posées au moins en partie par les conditions opératoires des réacteurs eux-mêmes ou des annexes de ces réacteurs (zone d'hydrogénation préalable du catalyseur par exemple).

Le procédé selon la demande de brevet français N° 83/11048 permet, lorsque le catalyseur sera soumis dès son démarrage sur le site ("in-situ") à la réaction classique d'activation en présence d'hydrogène, (généralement au-dessus de 100 °C), de procéder ensuite, grâce

30

- 6 -

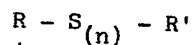
à la présence d'hydrogène sur le site, à la sulfuration au taux requis, stoechiométrique ou non stoechiométrique, du ou des métaux actifs entrant dans la composition du catalyseur. Le procédé consiste à incorporer en l'absence d'hydrogène dans la porosité du catalyseur neuf ou
5 régénéré au moins un agent de sulfuration de formule générale



où R, R' et n sont définis ci-dessous.

La sulfuration du catalyseur peut ainsi être faite comme suit :

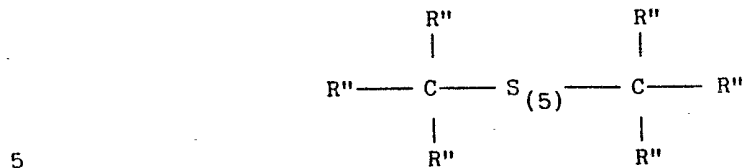
Dans une première étape réalisée "ex.situ" en l'absence d'hydrogène,
10 on traite le catalyseur à l'aide d'au moins un agent de sulfuration de façon à incorporer partiellement ou totalement cet agent dans la porosité du catalyseur, l'agent de sulfuration étant un polysulfure de formule générale



15 où n est un nombre entier de 3 à 20, de préférence de 3 à 8 et plus particulièrement de 3 à 7, où R représente un radical organique renfermant 1 à 150 atomes de carbone par molécule (de préférence 10 à 60 et plus particulièrement 15 à 30), choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyles c'est-à-dire saturés ou insaturés,
20 linéaires ou ramifiés ou de type naphténique, les radicaux aryles, les radicaux alkylaryles et les radicaux arylalkyles, et où R' représente soit un atome d'hydrogène soit un radical organique, défini comme R, identique à R ou différent de R, ledit agent de sulfuration étant utilisé en solution dans un solvant ; dans une deuxième étape,
25 réalisée "in.situ", et de préférence au-dessus de 100.°C, on procède à une étape d'activation du catalyseur effectuée en présence d'hydrogène, la quantité requise de soufre se fixant, grâce à la présence d'hydrogène, sur le ou les métaux entrant dans la composition dudit catalyseur.

- 7 -

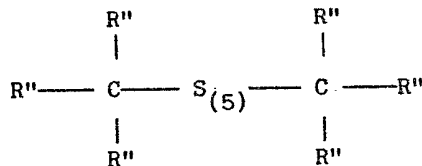
On citera, à titre d'exemple préféré de polysulfure, le ditertiododécylpolysulfure (n = 5) de formule



où R'' est un radical dodécyle.

Ce produit est commercialisé par exemple par Elf-Aquitaine sous le nom TPS 32, notamment parce qu'il contient 32 % poids environ de soufre.

10 On citera également le ditertononylpolysulfure (n = 5) de formule



où R'' est un radical nonyle.

15 Ce produit est commercialisé par Elf-Aquitaine sous le nom TPS 37, notamment parce-qu'il contient 37 % poids environ de soufre ou par PENWALT sous le nom de TNPS.

Pour des raisons de procédure, on peut évidemment utiliser ces agents de sulfuration du type polysulfure seul ou en mélange entre eux
20 dans des proportions judicieusement choisies.

L'objet de la demande de brevet français N°83/11048 est donc de conduire "ex-situ" la présulfuration des catalyseurs en incorporant toute la quantité nécessaire de soufre et seulement la quantité nécessaire de soufre demandée par l'utilisateur. Les catalyseurs sont donc
25 livrés à la raffinerie ou à toute autre unité, ainsi présulfurés.

Le raffineur, ou tout autre utilisateur, n'aura plus donc qu'à réactiver ce catalyseur en présence d'hydrogène à une température par exemple de 100 à 200°C pour un catalyseur de désulfuration, de 400 à 600°C environ, pour un catalyseur de reformage catalytique ou de production
5 d'hydrocarbures aromatiques, afin de faire réagir le soufre sur les métaux contenus et démarrer aussitôt la réaction de raffinage ou de conversion d'hydrocarbures par injection de la charge à traiter.

Or, on a maintenant découvert, et ceci fait l'objet de la présente
10 invention, un moyen pour accélérer ultérieurement lors de la réactivation du catalyseur par l'hydrogène, la transformation des oxydes des métaux actifs en sulfures de métaux.

Ce moyen consiste à opérer l'incorporation "ex-situ" du polysulfure
15 dans la porosité du catalyseur, en présence d'au moins un additif possédant des propriétés de réducteur et qui est choisi dans le groupe constitué par les aldéhydes renfermant 4 à 14 atomes de carbone par molécule (et de préférence 5 à 12 atomes de carbone), les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 (et de préférence 5 à 12) atomes
20 de carbone par molécule, les éthers renfermant 5 à 14 (de préférence 6 à 12) atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 5 à 14 atomes (et de préférence 6 à 12) de carbone par molécule et les acides organiques ou polyacides renfermant 3 à 14 (et de préférence 6 à 12 atomes de carbone par molécule).

25

On utilisera, en poids, avantageusement 0,4 à 8 % de préférence 0,8 à 4 % et plus particulièrement 0,9 à 3 % de l'additif ou des additifs choisis par rapport au poids du polysulfure ou des polysulfures utilisés.

30

Le ou les additifs peuvent être ajoutés, par exemple, avec la solution du ou des polysulfures utilisés, soit à l'état pur, soit dissous dans un solvant adéquat. Ce solvant peut ainsi être du même type que le solvant choisi pour dissoudre le polysulfure, à savoir par
35 exemple :

- 9 -

- une essence légère bouillant par exemple entre environ 60 et 95°C,
- une essence de type hexane bouillant entre 63 et 68°C environ,
- une essence de type F bouillant entre environ 100 et 160°C et contenant généralement 10 à 20 % d'hydrocarbures aromatiques, par exemple 15 %, (en volume),
- une essence de type "white spirit" bouillant entre environ 150 et 250°C et renfermant généralement 14 à 22 % d'hydrocarbures aromatiques, par exemple 17%, en volume,
- toute coupe hydrocarbonée ou non, équivalente aux essences précédentes.

L'additif ou les additifs selon l'invention, peuvent être utilisés dans un autre solvant tel que, par exemple, les alcools (méthanol, éthanol, propanol etc...) ou les autres liquides minéraux ou organiques connus pour dissoudre les aldéhydes, ^{les cétones/} les éthers, les alcools, polyalcools, acides et polyacides utilisables selon la présente invention.

A titre d'aldéhydes, on citera par exemple le propanal, le butanal, l'éthyl-2 butanal, le phénoxy-2 propanal, le méthyl-3 butanal, le méthyl-2 pentanal, l'éthyl-2 hexanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal, le décanal, le dodécanal, le diméthyl acétal dodécanal etc...

A titre de cétones, on peut citer par exemple, l'acétone, la butanone-2, la méthyl-3 butanone-2, la pentanone-2, la pentanone-3, l'hexanone-2, la diméthyl-3,3 hexanone-2, la diméthyl-3, 4 hexanone-2, l'hexanone-3, la diméthyl-3,4 hexanone-3, la diméthyl-2,5 hexanone-3, la diméthyl-4,4 hexanone-3, la méthyl-3 hexanone-2, la méthyl-4 hexanone-2, la méthyl-5 hexanone-2, la méthyl-4 hexanone-3, la méthyl-5 hexanone-3, la phényl-1 hexanone-1, l'heptanone-2, l'heptanone-3, l'heptanone-4, la diméthyl-2,6 heptanone-4, l'isopropyl heptanone-2, la méthyl-3 heptanone-2, la méthyl-6 heptanone-3, la méthyl-2 heptanone-4, la phényl-1 heptanone-1, l'octanone-2, l'octanone-3, l'octanone-4, la méthyl-7 octanone-4, la nonanone-2, la nonanone-4, la nonanone-5, la décanone-2, la décanone-3, la décanone-4, la dodécanone-2, la phényl-1, dodécanone-1.

- 10 -

On peut utiliser des aldéhydes ou des cétones insaturés. On citera à titre d'exemples le buténal-2, l'hexénal-2, la pentène-3 one-2, la pentène-1 diméthyl-5,5 phényl-1 one-3, l'heptène-3 one-2, l'heptène-5 one-2 méthyl-6

- 5 Comme polycétones, on peut utiliser par exemple, la butanedione-2,3 (diméthylglyoxal); la pentadione-2,3; la pentadione-2,4(acétylacétone) ; la diméthyl-3,3 pentadione-2,4; l'éthyl-3, pentadione-2,4; l'hexanédione-2,5; la diphényl-1,6 hexanédione-1,6 ; la tétraméthyl-2,2,5,5 hexadione-3,4 ; l'heptanedione-2,4; l'eptanetrione-2,4,6;
- 10 l'octanedione-2,3; l'octanedione-2,7 l'octanédione-3,6; l'octanedione-4,5 ; la tétraméthyl-2,2,7,7 octanédione-3,6 ; la diphényl-1,4 butène-2 dione-1,4 (dicétone éthylénique) etc...

A titre d'éther, on citera par exemple :

- le diméthyl éther, le diéthyl éther, le méthyl éthyl éther,
- 15 le méthyl butyl éther, le méthyl t-butyl éther, le méthyl-2 éthyl hexyl éther, l'éthyl butyl éther, l'éthyl t-butyl éther, le di n-propyl éther, l'éther isoamylique, le furanne, le tétrahydrofuranne, le dioxanne, etc...

A titre d'alcool, on citera par exemple :

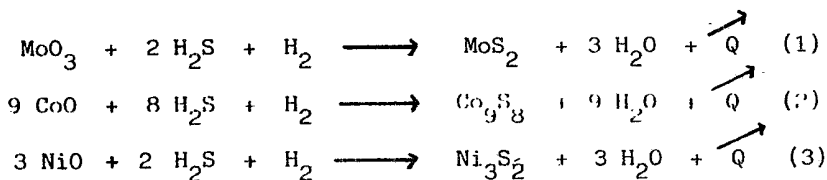
- 20 le n-butanol, l'isobutanol, le pentanol-1, le pentanol-2, le méthyl-2-butanol-4, le méthyl-2 butanol-3, les hexanols, les méthyl-pentanol, les diméthyl-butanol, les heptanol, les octanol ou les alcools amyliques $C_5H_{11}OH$.

25

A titre d'acide, on citera par exemple ceux qui correspondent aux aldéhydes, cétones et/ou alcools nommés ci-dessus. On peut citer l'acide lactique ou l'acide citrique.

- 30 Conformément à la demande de brevet français N° 83/11048, on incorpore donc dans le catalyseur un agent de sulfuration particulier (polysulfure) qui va être bloqué dans la masse catalytique dès son introduction dans cette masse.

Ultérieurement, "in-situ" c'est-à-dire sur le site ou à proximité du site (sur lequel le catalyseur sera utilisé pour le traitement de diverses charges), lors de la réaction classique d'activation, effectuée en présence d'hydrogène, l'agent de sulfuration introduit dans le catalyseur en quantités prédéterminées, sera capable de donner naissance à de l'hydrogène sulfuré lequel, en présence d'hydrogène, conduira au sulfure ou aux sulfures désirés du ou des métaux présents dans le catalyseur selon par exemple les réactions exothermiques (1) (2) et (3) suivantes pour ce qui concerne, à titre d'exemples, les sulfurations du molybdène, du cobalt et du nickel :



15

Or, le rôle de l'additif utilisé selon la présente invention, est, en raison d'un phénomène de synergie entre le dit additif et l'hydrogène mis en jeu, de pouvoir augmenter, au cours de l'étape de réduction, le degré de réduction des oxydes métalliques, de réduire ces oxydes beaucoup plus vite, de favoriser ainsi la cinétique du remplacement d'oxygène par le soufre et de favoriser en outre la dispersion des métaux dans le catalyseur.

20

En conséquence, le démarrage des réactions proprement dites de raffinage ou d'hydroconversion d'hydrocarbures se trouvera accéléré.

25

EXEMPLES

Quelques essais ont été faits sur un catalyseur neuf KETJEN 165/1.5 E, calciné à 55°C, ou HR 306 (PRO-CATALYSE).

30

Cinq agents de sulfuration ont été successivement testés :

- DMS : diméthylsulfure
- nBM : n butyl mercaptan
- TNPS : diter nonylpolysulfure de PENWALT (37% poids de S environ)
- 35 - TPS 32 : de ELF AQUITAINE (32% poids de S environ)
- TPS 37 : de ELF AQUITAINE (37% poids de S environ)

La manipulation s'effectue en immergeant une quantité donnée de catalyseur dans un volume excessif de réactif. L'imprégnation dure 1 heure.

Le catalyseur ainsi traité est ensuite porté pendant 1 heure à différentes températures : 80°C, 100°C et 150°C, pour étudier la tenue du produit à ces températures.

On obtient les résultats suivants : (avec TPS 37, on a obtenu des résultats sensiblement équivalents à ceux obtenus avec TNPS).

10

Echantillon		DMS	nBM	TNPS	TPS 32
80°C	S	0,88	3,12	10,60	9,56
	C	-	-		2,82
100°C	S	-	1,72	10,33	9,68
	C	-	-	3,74	2,40
150°C	S	-	-	3,49	2,33
	C	-	-	2,94	1,61

15

20

Seuls les polysulfures ont une bonne tenue à l'élévation de température. Leur dissociation et partant leur élimination intervient cependant à 150°C.

25

La poursuite des essais s'est donc effectuée sur les polysulfures, qui, entre autres, présentent l'avantage de ne pas être très odorants, à l'inverse du DMS et du nBM. Par ailleurs, les polysulfures ne présentent absolument aucun caractère toxique ce qui n'est évidemment pas le cas des mercaptans voire des sulfures organiques.

30

Des essais de mise au point du procédé de sulfuration ont été effectués sur le TPS 32 et le TNPS qui sont comparables eu égard à leur teneur en soufre (environ 32% poids).

35

Les polysulfures étant des produits très visqueux et épais, on a procé-

dé à leur dilution pour pouvoir les utiliser, le solvant utilisé étant ici le white spirit (température d'ébullition entre 150 et 250°C).

On utilise la stoechiométrie en soufre pour sulfurer la totalité des oxydes (MoO_3 , Co O) soit dans le cas présent 7,5% de S.

Pour que l'ensemble du polysulfure soit adsorbé, il faut utiliser un volume de réactif (polysulfure + solvant) égal au volume d'imprégnation de la charge de catalyseur traité. C'est la connaissance de ce volume poreux total, ou volume d'imprégnation, qui détermine la quantité de solvant à utiliser. Dans le cadre des présents essais, ce volume est de 45 ml pour 100g de catalyseur en moyenne (50% de solvant et 50% de TNPS).

Le polysulfure dilué est ajouté à la prise d'essai à froid. Un essai est effectué sous atmosphère d'azote, un autre à l'air ambiant.

Le catalyseur est ensuite séché à 100°C soit sous courant d'azote, soit sous courant d'air.

Les résultats obtenus sur le catalyseur KETJEN K 165/1,5E traité par le TNPS sont les suivants :

. Perte au feu à 500°C (P.A.F. à 500°C)

- avant traitement : 0,81%

- après traitement : . azote : 26,76%

. air : 25,52%

. Analyse carbone et soufre sur le catalyseur imprégné.

	Avant traitement	Après traitement	
		Azote	Air
S %	0,38	7,97	8,57
C %	0,08	5,20	6,50

Au vu de ces résultats (en particulier les valeurs des P.A.F. à 500°C,

on peut dire que le catalyseur, qu'il soit traité sous air, ou sous azote, est en moyenne imprégné à 20% de TNPS (qui contient environ 37% de S) soit 7,4% de soufre en poids de catalyseur sec et oxydé, ce qui correspond au but recherché.

5

Les résultats obtenus avec le TPS 32 comme le TPS 37 sont sensiblement équivalents.

L'activation des catalyseurs précédemment traités, est effectuée en faisant passer un courant d'hydrogène à 150°C au travers d'un lit de catalyseur imprégné de polysulfure.

10

Quand le lit a atteint 130°C, la réaction démarre et la température monte jusqu'à 180°C.

15

Le catalyseur devient noir, ceci est dû aux sulfures métalliques formés.

L'analyse du catalyseur sulfuré au TNPS donne comme valeur en soufre 8,50% ainsi qu'une valeur en carbone de 4,2%.

20

On répète les essais précédents sur TNPS comme indiqué précédemment. Toutefois, ici on ajoute aux 45 ml du mélange 50-50 white spirit et TNPS, 3% en poids de dicétone $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$ par rapport au TNPS.

25

A l'issue de l'activation du catalyseur, l'analyse du catalyseur sulfuré au TNPS donne comme valeur en soufre 8,50%. La valeur en carbone résiduel est tombée ici à 1% environ. Cette teneur en carbone résiduel est également de 1% environ en utilisant à la place de dicétone, 3% en poids d'acétylacétone.

30

Cette meilleure élimination du carbone résiduel se traduit au cours des tests d'activité par de meilleurs résultats catalytiques tant en terme d'hydrodésulfuration qu'en terme d'hydrodénitrification. De plus la stabilité des activités est améliorée notamment dans les tests de

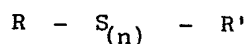
35

longue durée (plusieurs centaines d'heures dans les unités pilotes).

Le TPS 32 traité avec ou sans promoteur comme indiqué ci-dessus permet d'obtenir des résultats comparables.

RE V E N D I C A T I O N S

1/ Procédé de traitement d'un catalyseur neuf ou régénéré renfermant
 (a) un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'une métal-
 loïde et (b) au moins un métal actif, en vue d'effectuer ultérieurement
 en présence d'hydrogène, la sulfuration totale ou partielle,
 5 c'est-à-dire en quantité stoechiométrique ou non, du ou des métaux
 dits actifs entrant dans la composition du catalyseur, le dit procédé
 consistant à traiter "ex-situ" le dit catalyseur neuf ou régénéré à
 l'aide d'au moins un agent de sulfuration que l'on introduit en solu-
 tion dans un solvant, en quantités requises, dans la porosité du
 10 catalyseur, le dit agent ayant la formule



où n est un nombre entier de 3 à 20 et où les radicaux R et R', iden-
 tiques ou différents, représentent chacun un radical organique renfer-
 mant 1 à 150 atomes de carbone par molécule, ces radicaux étant choisis
 15 dans les radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés
 ou de type naphtéinique, les radicaux aryles, les radicaux alkylaryles
 et les radicaux arylalkyles, R' pouvant aussi représenter un atome
 d'hydrogène, le procédé étant caractérisé en ce que l'on opère en
 présence de 0,4 à 8% en poids par rapport au poids de polysulfure
 20 d'au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les aldéhydes
 renfermant 4 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou
 polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule
 les éthers renfermant 5 à 14 atomes de carbone par molécule,
 les alcools ou les polyalcools renfermant 5 à 14 atomes de carbone par
 25 molécule et les acides ou les polyacides organiques renfermant 3 à 14
 atomes de carbone par molécule.

2/ Procédé de traitement d'un catalyseur neuf ou régénéré renfermant
 (a) un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métalloïde
 30 et (b) au moins un métal actif, caractérisé en ce que au cours
 d'une première étape, réalisée "ex-situ" conformément à la revendication
 1, on traite le catalyseur neuf ou régénéré à l'aide d'au moins
 un agent de sulfuration de formule $R - S_{(n)} - R'$ et en présence
 d'au moins un additif et en ce que au cours d'une deuxième étape

dite réaction d'activation, on traite le catalyseur en présence d'hydrogène pour fixer la quantité requise de soufre sur le ou les métaux actif(s) entrant dans la composition dudit catalyseur.

3/ Procédé selon la revendication 2 dans lequel ladite réaction
5 d'activation est effectuée 'in-situ'.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le poids d'additif(s) utilisé(s) représente 0,8 à 4 % par rapport au poids du ou des polysulfures utilisés.

5/ Procédé selon la revendication 4 dans lequel le poids d'additif(s)
10 utilisé(s) représente 0,9 à 3 % par rapport au poids du ou des polysulfures utilisés.

6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'additif est choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétone, le dicétone,
20 l'acétonyl acétone, l'acide lactique et l'acide citrique.

7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel (dans la formule $R - S_{(n)} - R'$) n est un nombre entier de 3 à 8 et R ou R' renferment chacun 10 à 60 atomes de carbone par molécule.

25 8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel n est un nombre entier de 3 à 7 et R et R' renferment chacun 15 à 30 atomes de carbone par molécule.

9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'agent
30 de sulfuration est le ditertiododécylpolysulfure ou le ditertiononylpolysulfure.