



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/03/26
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/10/28
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/06/07
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/10/07
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2004/000768
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/091789
(30) Priorité/Priority: 2003/04/07 (FR03/04261)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 37/20* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BRUN, CLAUDE, FR;
FREMY, GEORGES, FR;
HUMBLLOT, FRANCIS, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ARKEMA, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'IMPREGNATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT PAR UN ORTHOPHTALATE ET
PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT EN OEUVRE
(54) Title: PROCESS FOR IMPREGNATING A HYDROPROCESSING CATALYST USING AN ORTHOPHTALATE AND
SULPHIDIZATION PROCESS FOR IMPLEMENTING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé d'imprégnation d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, avec au moins un orthophtalate éventuellement dissous ou dispersé dans un liquide. Procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant - a) l'étape d'imprégnation selon le dit procédé, suivie de - b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène; l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant réalisées simultanément.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/091789 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01J 37/20**(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000768

(22) Date de dépôt international : 26 mars 2004 (26.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/04261 7 avril 2003 (07.04.2003) FR(71) Déposant : **ATOFINA** [FR/FR]; 4-8, Cours Michelet,
F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BRUN,**
Claude [FR/FR]; Clos Saint Pierre, F-64320 Idron (FR).
FREMY, Georges [FR/FR]; Chemin du Coulomme,
F-64300 Sauveterre de Bearn (FR). **HUMBLLOT, Francis**
[FR/FR]; 720, Route de Tus, F-64300 Lanneplaa (FR).(74) Mandataire : **GRANET, Pierre**; Atofina, Département
Propriété Industrielle, 4-8, Cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 La Défense Cedex (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR TREATING HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH AN ORTHOPHTHALATE AND SULPHURATION METHOD USING THE SAME

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT PAR UN ORTHOPHTALATE ET PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT EN OEUVRE

(57) Abstract: The invention relates to a method for impregnating a hydroprocessing metal catalyst in the oxide form with at least one orthophthalate, either dissolved or dispersed in a liquid. The invention further relates to a method for sulphuration of a hydroprocessing metal catalyst in the oxide form, comprising a) an impregnation step as above followed by b) a step for bringing the catalyst treated thus into contact with a sulphuration agent and c) a step for bringing into contact with hydrogen, where step b) is followed by step c) or steps b) and c) are carried out simultaneously.

(57) Abrégé : Procédé d'impregnation d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, avec au moins un orthophthalate éventuellement dissous ou dispersé dans un liquide. Procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant - a) l'étape d'impregnation selon le dit procédé, suivie de - b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène; l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant réalisées simultanément.



WO 2004/091789 A1

WO 2004/091789 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(48) Date de publication de la présente version corrigée:

9 décembre 2004

(15) Renseignements relatifs à la correction:

voir la Gazette du PCT n° 50/2004 du 9 décembre 2004, Section II

- 1 -

**PROCEDE D'IMPREGNATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT
PAR UN ORTHOPHTALATE ET PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT
EN OEUVRE**

5 La présente invention concerne le domaine de l'hydrotraitement des charges hydrocarbonées dans les raffineries. Elle a pour objet un procédé de traitement des catalyseurs utilisables à cet effet, et sa mise en oeuvre dans un procédé de sulfuration desdits catalyseurs.

Les charges hydrocarbonées, telles que les fractions pétrolières issues de
10 l'unité de distillation atmosphérique ou de distillation sous vide des raffineries, font l'objet d'un traitement à l'hydrogène destiné notamment à réduire la teneur en composés organosoufrés (tels que les sulfures, thiophènes, benzothiophènes, dibenzothiophènes et leurs dérivés), en composés azotés, et/ou en composés oxygénés. Un tel traitement est appelé hydrotraitement et s'effectue généralement
15 sur des fractions pétrolières sous forme liquide mises en oeuvre à une température comprise entre 300 et 400°C et à une pression allant de 10 à 250 bars.

Les catalyseurs d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées concernés par la présente invention, sont donc utilisés, dans des conditions appropriées, pour convertir, en présence d'hydrogène, les composés organosoufrés en hydrogène
20 sulfuré (opération appelée hydrodésulfuration ou HDS), les composés organoazotés en ammoniac (opération désignée par hydrodéazotation ou HDN), et/ou les composés oxygénés en eau et en hydrocarbures (opération connue sous le terme d' hydrodéoxygénation ou HDO).

Ces catalyseurs sont généralement à base de métaux des groupes VI B et
25 VIII de la classification périodique des éléments, tels que le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. Les catalyseurs d'hydrotraitement les plus courants sont formulés à partir des systèmes cobalt-molybdène (Co-Mo), nickel-molybdène (Ni-Mo) et nickel-tungstène (Ni-W), ou à partir d'un système comprenant une combinaison de ces métaux, sur des supports minéraux poreux tels que des
30 alumines, des silices, des silices-alumines et des zéolithes.

Ces catalyseurs fabriqués industriellement à des tonnages très importants sont fournis à l'utilisateur, notamment aux raffineurs, sous leurs formes oxydes (par exemple les catalyseurs oxydes de cobalt-oxyde de molybdène sur alumine

symbolisés par l'abréviation : Co-Mo/alumine). Ils ne sont toutefois actifs dans les opérations d'hydrotraitement que sous forme de sulfures métalliques. C'est pourquoi, avant d'être utilisés, ils doivent être préalablement soumis à une étape d'activation, comprenant une sulfuration en présence d'hydrogène.

5 Cette étape d'activation, encore appelée sulfuration, est donc une étape importante pour améliorer les performances des catalyseurs d'hydrotraitement, notamment en ce qui concerne leur activité et leur stabilité dans le temps, et beaucoup d'efforts ont été consacrés à améliorer les procédures de sulfuration.

Les procédures industrielles de sulfuration des catalyseurs sont souvent effectuées sous pression d'hydrogène avec des charges hydrocarbonées liquides
10 contenant déjà des composés organosoufrés comme agents sulfurants, telles que celles déjà disponibles dans la raffinerie. Cette méthode présente toutefois des inconvénients importants, liés à la nécessité de démarrer les sulfurations à basse température, et de les mener lentement pour obtenir une sulfuration complète des
15 catalyseurs à température élevée.

Des additifs soufrés ont été proposés pour améliorer la sulfuration des catalyseurs. La méthode consiste à incorporer un composé sulfuré (dénommé spiking agent) à une charge telle qu'un naphta ou à une coupe particulière telle qu'un VGO (vacuum gas oil) ou un SRGO (Straight Run Gas Oil) qui est un gazole issu
20 directement de l'unité de distillation atmosphérique.

On connaît ainsi, notamment par le brevet EP 64429, l'utilisation de DiMéthylDiSulfure (de formule $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, également dénommé DMDS) pour la sulfuration des catalyseurs. Dans ce but, on introduit le DMDS (additionné à une charge hydrocarbonée liquide) et de l'hydrogène dans les réacteurs industriels
25 d'hydrotraitement chargés avec les catalyseurs correspondants, cela après interruption de la réaction d'hydrotraitement. Une telle technique d'introduction de l'agent de sulfuration dans le réacteur industriel d'hydrotraitement, est qualifiée d'"in situ".

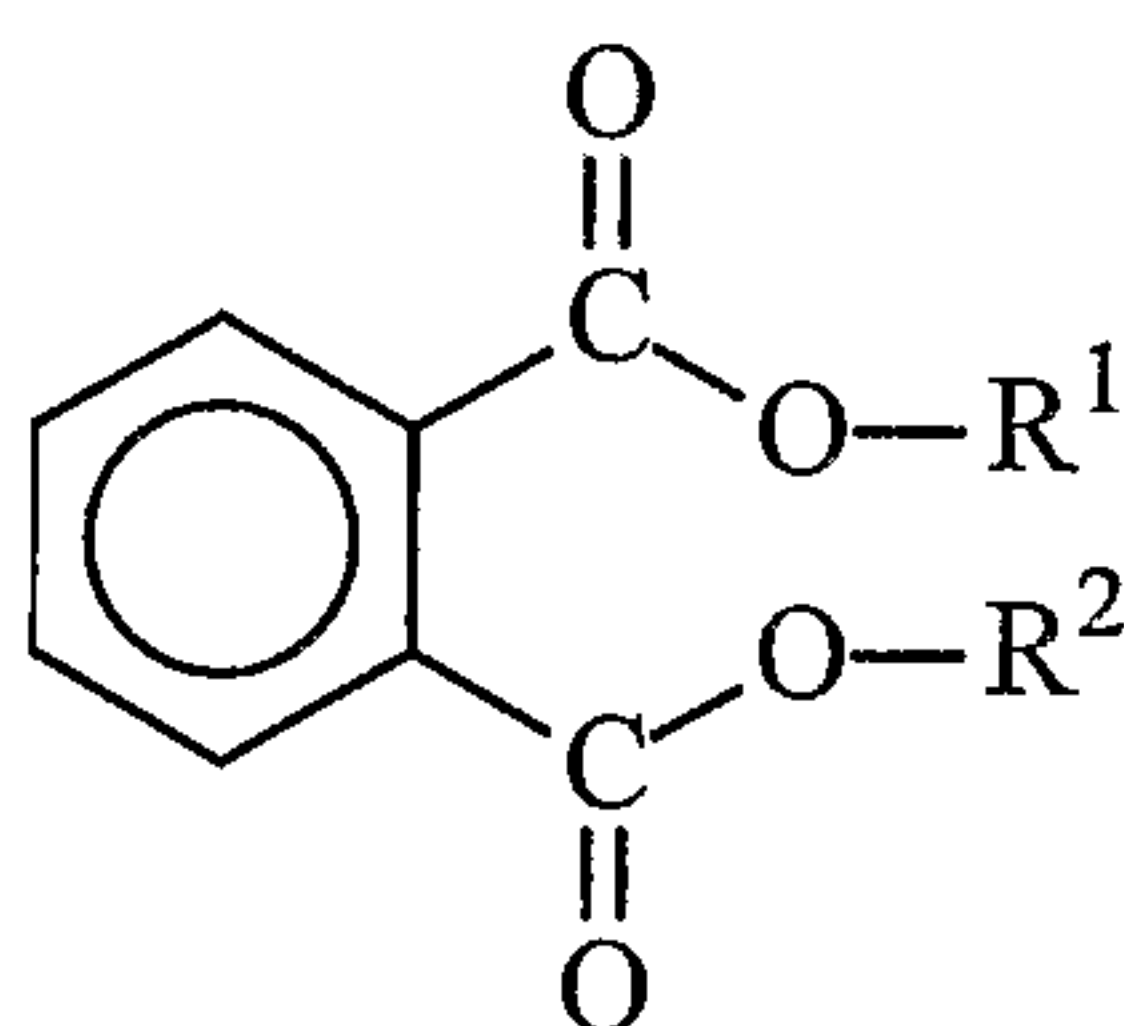
Plus récemment, on a développé de nouvelles techniques de sulfuration de
30 catalyseurs comprenant deux étapes. Le brevet EP 130850 décrit une telle technique. Dans une première étape, dite "ex-situ", le catalyseur est préactivé en l'absence d'hydrogène, à l'extérieur de la raffinerie, par un traitement comprenant une imprégnation par un agent sulfurant, en l'espèce un polysulfure organique. La

sulfuration complète du catalyseur est effectuée dans le réacteur industriel d'hydrotraitement, en présence d'hydrogène sans ajout additionnel d'agent de sulfuration. La présulfuration "ex-situ" dispense le raffineur d'injecter l'agent sulfurant au cours de la sulfuration du catalyseur, en présence d'hydrogène.

5 S'agissant du DMDS, la demande EP 1046424 enseigne que l'addition à celui-ci d'un ester de l'acide orthophtalique, en vue de la sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement, permet encore d'améliorer l'activité des catalyseurs ainsi activés, notamment en hydrodésulfuration. Ce document précise que l'introduction de l'orthophtalate doit dans ce but se faire simultanément à celle du
10 DMDS, et qu'un tel procédé peut trouver à s'appliquer aussi bien in-situ (conformément à l'exemple illustré) que ex-situ.

Il a à présent été trouvé que l'introduction séquentielle de l'orthophtalate, puis du DMDS, permet une activation des catalyseurs d'hydrotraitement résultant en une activité améliorée de ces derniers.

15 La présente invention a donc pour objet en premier lieu un procédé de traitement d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, caractérisé en ce qu'il consiste en sa mise en contact, en l'absence d'un composé soufré, avec au moins un composé choisi parmi l'acide orthophtalique, l'anhydride phtalique ou l'ester de formule générale (I) :



20

dans laquelle les symboles R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

25 La mise en contact peut se faire par pulvérisation de l'ester de formule (I) à l'état liquide sur une charge du catalyseur à traiter par tout dispositif approprié, par exemple par un mélangeur bicône ou un mélangeur rotatif. L'acide orthophtalique, l'anhydride phtalique et, le cas échéant, l'ester de formule (I), peuvent être

pulvérisés après leur mise en solution dans un solvant de point d'ébullition inférieur à 200°C, de préférence inférieur à 180°C ; dans ce cas on procède à l'évaporation du solvant par chauffage. L'ester de formule (I) peut également être pulvérisé après sa mise en émulsion dans l'eau par tout agent dispersant ou
5 émulsifiant approprié.

On peut utiliser comme solvant les solvants organiques, tels que les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou alicycliques, ou encore tels que les alcools, les éthers, les cétones.

On préfère mettre en contact avec le catalyseur un ester de formule générale
10 (I). On préfère dans ce cas appliquer l'ester de formule générale (I) en solution dans le toluène.

Les esters d'acide orthophtalique préférés selon l'invention sont ceux dans lesquels les symboles R^1 et R^2 représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone et, plus particulièrement, l'orthophtalate de diméthyle, l'orthophtalate de diéthyle et l'orthophtalate de bis (2-éthylhexyle) en raison
15 de leur accessibilité industrielle et de leur coût modéré.

L'orthophtalate de diéthyle est plus particulièrement préféré.

La quantité d'ester de formule (I) imprégné sur le catalyseur est liée à la capacité d'absorption de ce dernier, et est généralement comprise entre 1 et 60 %, de préférence entre 5 et 50 % (exprimée en poids d'ester rapportée au poids de
20 catalyseur sous forme oxyde). Sauf indication contraire, les pourcentages employés dans le présent texte sont des pourcentages en poids.

Le catalyseur métallique d'hydrotraitement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est généralement un catalyseur à base d'oxydes de molybdène, tungstène, nickel et/ou cobalt, déposés sur un support minéral poreux.
25

On préfère plus particulièrement utiliser comme catalyseur un mélange d'oxydes de cobalt et de molybdène, un mélange d'oxydes de nickel et de molybdène ou un mélange d'oxydes de nickel et de tungstène, ce mélange d'oxydes étant supporté par une alumine, une silice ou silice-alumine.

30 La présente invention a également pour objet un procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant :

- a) une étape de traitement de ce dernier telle que définie précédemment, suivie de

- b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de
 - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène ;
- l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant
5 réalisées simultanément.

On peut utiliser comme agent de sulfuration tout agent de sulfuration connu de l'homme du métier, tel qu'une charge hydrocarbonée à hydrodésulfurer, éventuellement additionnée d'un composé soufré tel que le sulfure de carbone, un sulfure, disulfure ou polysulfure organique, un composé thiophénique ou une
10 oléfine soufrée.

On préfère mettre en œuvre comme agent de sulfuration le DMDS, compris à raison de 0,5 à 5%, de préférence de 1 à 3% dans une charge hydrocarbonée.

La quantité d'agent de sulfuration à utiliser est généralement liée à la stoechiométrie des formes stables des sulfures métalliques devant être obtenus
15 pour l'activation du catalyseur d'hydrotraitement, et à la quantité de catalyseur à sulfurer. Cette quantité d'agent de sulfuration, qui peut être déterminée sans effort excessif par l'homme du métier moyennant des essais répétés, est généralement, dans la pratique, compris entre 10 % et 50 % (correspondant au rapport du poids équivalent de soufre de l'agent sulfurant sur le poids de catalyseur).

20 Selon une première variante préférée du procédé de sulfuration selon l'invention, l'étape a) est mise en œuvre dans un dispositif de mélange approprié, et le produit obtenu est sulfuré dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c). On peut utiliser pour l'étape a) tout dispositif approprié, par exemple un mélangeur bicône ou un mélangeur rotatif. La
25 sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « in situ ».

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, l'étape a) et la mise en contact du catalyseur obtenu avec l'agent de sulfuration (conformément à l'étape b)) sont mises en œuvre dans deux dispositifs de mélange appropriés, identiques ou différents, tels qu'un mélangeur du type précédent. L'étape c) est
30 alors réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement. La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « ex situ ».

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, l'étape a) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, et est suivie de la sulfuration du

catalyseur ainsi traité dans le même réacteur par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c). La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « in situ ».

Les autres conditions de mise en œuvre de la sulfuration du catalyseur, telles
5 que celles relatives aux températures à adopter, au temps nécessaire ou encore au débit de l'agent de sulfuration ou la pression d'hydrogène sont celles normalement connues de l'homme du métier.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif de l'invention, et ne sauraient être utilisés pour en limiter la portée.

10

Exemple 1 : (comparatif) Sulfuration du catalyseur avec le DMDS

1.1. Mise en oeuvre de la sulfuration :

On utilise un réacteur cylindrique en acier inoxydable (volume interne de 120
15 ml) placé dans un four, et un catalyseur commercial d'hydrodésulfuration, supporté sur alumine et comprenant 3,3 % de cobalt et 8,6 % de molybdène (sous forme d'oxydes).

On place 40 ml (31 g) du catalyseur dans le réacteur entre deux couches de carbure de silicium (SiC), agent inerte favorisant la distribution homogène des flux
20 gazeux et liquides, et servant également de tampon thermique.

Après séchage sous débit d'azote à 150 °C, le catalyseur est mouillé (à cette même température) avec un gazole issu de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut (Straight Run GasOil dénommé ci-après SRGO) et présentant les caractéristiques rassemblées dans le tableau suivant :

25

Tableau 1

Type de charge		SRGO
Densité 15°C	g/cm ³	0,8741
Azote	ppm	239
Soufre	% pds	1,1
ASTM D86		
P.I.	°C	227,3
5 % vol.	°C	274,5
10 % vol.	°C	292,0
30 % vol.	°C	315,5
50 % vol.	°C	332,0
70 % vol.	°C	348,0
90 % vol.	°C	367,0
95 % vol.	°C	373,0
P.F.	°C	373,7

5 Après avoir mis le réacteur sous pression d'hydrogène, on injecte le DMDS avec un débit de 1,05 g/h dans le SRGO. La sulfuration au DMDS est réalisée dans les conditions suivantes :

- 30 bars de pression d'hydrogène
- rapport : débit d'hydrogène (exprimé en litre, mesuré dans les conditions normales de température et de pression) / débit de SRGO (exprimé en litre) égal à 250 NI/l
- vitesse volumique horaire (rapport du débit volumique du SRGO au volume du catalyseur) VVH = 2 h⁻¹
- montée en température de 150°C à 220°C à raison de 30°C / heure
- 15 - palier de température à 220°C, maintenu jusqu'à l'obtention de 0,3% en volume d'H₂S dans les gaz de sortie du réacteur ;
- montée en température à 320°C à raison de 30°C/h ;
- palier de 14 heures à 320 °C

En sortie du réacteur, après passage dans un séparateur gaz-liquide, la phase liquide est recyclée en amont du réacteur catalytique.

La durée totale de sulfuration est de 24 heures.

Le catalyseur est récupéré, lavé et séché sous débit d'azote.

5

1.2. Test de l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène :

L'activité du catalyseur activé (ou sulfuré) conformément au point 1.1. précédent est testée dans la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène.

10 Cette réaction, mise en oeuvre en présence d'hydrogène, a pour effet de convertir le thiophène en des produits hydrocarbonés tels que le butadiène, le butane, le butène, avec formation simultanée de H₂S. L'activité du catalyseur dans cette réaction est représentative de son activité pour l'hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées.

15 Une partie du catalyseur activé conformément au 1.1. est broyée sous argon pour obtenir des particules de 0,2 à 0,5 mm que l'on mélange avec du carbure de silicium (SiC).

On place 15 mg de ce mélange dans un réacteur tubulaire en verre de 10 ml.

20 On alimente ce réacteur, porté à une température de 400°C, avec :

- un débit d'hydrogène égal à 5,4 N l/heure, et
 - du thiophène à une pression partielle de 8 kPa, correspondant à un débit massique de 1,5 g/h,
- pour une pression totale de 101 kPa.

25 L'activité du catalyseur est déterminée par la constante de vitesse k de la réaction par gramme de catalyseur, et exprimée en terme d'activité massique relative (RWA), dans le but de permettre la comparaison entre l'activité résultant de différents traitements d'activation (ou sulfuration). Cette RWA est calculée de la manière suivante.

30 Après chaque traitement d'activation au DMDS (précédé ou non d'une 1^{ère} étape comprenant l'imprégnation par un orthophtalate) la constante de vitesse (k) est calculée à partir de la mesure par analyses chromatographiques de la teneur résiduelle en thiophène des gaz issus de la sortie du réacteur. La RWA est le

rapport de cette constante d'activité avec celle du présent test de référence (catalyseur sulfuré au DMDS) exprimée en pourcentage, soit $100.k/k_{ref}$.

Ainsi, la RWA du catalyseur sulfuré au DMDS, conformément à l'exemple 1, est de 100 %.

5

1.3. Test de l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière :

Ce test d'activité consiste à mesurer la teneur en soufre résiduelle de la coupe pétrolière après la réaction catalytique d'hydrotraitement. Ce type de test
10 est très proche des conditions industrielles d'utilisation des catalyseurs d'hydrotraitement.

Dans ces essais, la coupe pétrolière est un gasoil dont les caractéristiques principales sont données dans le tableau n°2.

15

Tableau 2

Principales propriétés physico-chimiques du gasoil utilisé pour déterminer l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement

Type de charge		SRGO
Densité 15°C	g/cm ³	0,8517
Azote	ppm	114
Soufre	% pds	1,32
ASTM D86		
P.I.	°C	207,3
5 % vol.	°C	247,8
10 % vol.	°C	259,9
30 % vol.	°C	283,4
50 % vol.	°C	301,2
70 % vol.	°C	320,3
90 % vol.	°C	347,5
95 % vol.	°C	357,7
P.F.	°C	363,9

3 ml du catalyseur activé conformément au paragraphe 1.1 du présent exemple sont broyés, de manière à obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 200 et 500 μm . Ce catalyseur est mélangé avec le même volume d'une poudre de carbure de silicium, puis est placé dans la partie centrale d'un réacteur tubulaire (10 mm de diamètre interne, 190 mm de haut). L'entrée et la sortie du réacteur sont remplies d'une couche de carbure de silicium servant de tampon thermique et assurant la bonne stabilité mécanique du lit catalytique.

L'hydrogène et le gazole sont alors introduits à température ambiante en flux ascendant.

Le réacteur est ensuite porté à 350°C à raison d'une montée en température de 60°C/heure. Après une période de stabilisation de 15 heures, des échantillons réguliers de liquide en sortie du réacteur sont prélevés pendant 8 heures, puis dégazés avec de l'azote pour éliminer toute trace d'hydrogène sulfuré dissous. Les conditions d'essais sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3

Conditions opératoires du test d'activité

Température	350°C
Pression d'hydrogène	40 bars
Sens d'écoulement	ascendant
Débit de Gasoil	6 ml/h
Volume de catalyseur	3 ml
Débit d'hydrogène	2 N l/h

La concentration résiduelle en soufre du liquide issu de la sortie du réacteur est mesurée pour chaque échantillon, et après calcul de la concentration moyenne en soufre, on détermine la constante de vitesse (k), qui caractérise l'activité d'un millilitre du catalyseur, par la formule suivante :

$$k = \frac{LHSV}{n-1} \times \left(\frac{1}{C_{sortie\ gasoil}^{n-1}} - \frac{1}{C_{charge}^{n-1}} \right)$$

dans laquelle

- LHSV représente la vitesse spatiale horaire du liquide (encore appelée en anglais : Liquid Hourly Space Velocity) exprimée en h^{-1} , LHSV étant définie par :

5

$$LHSV = \frac{\text{débit} \cdot \text{de} \cdot \text{gasoil} (ml / h)}{\text{volume} \cdot \text{de} \cdot \text{catalyseur} (ml)}$$

-n : ordre de la réaction étant égal à 1,65 dans le cas de l'hydrodésulfuration du gasoil

-C sortie gasoil : concentration en soufre contenu dans l'échantillon (ppm),

10 -C charge : concentration en soufre contenu dans la charge de gasoil utilisée (soit 13 200 ppm)

Dans le but de permettre la comparaison entre l'activité résultant de différents traitements d'activation, notamment par rapport à un traitement de référence,
15 l'activité du catalyseur (caractérisée par la constante de vitesse (k)) est exprimée en terme d'activité volumique relative (ou RVA) par la formule suivante :

$$RVA = \frac{k_{\text{échantillon}}}{k_{\text{s tan dard}}} \times 100$$

dans laquelle :

20 -k échantillon est la constante de vitesse du catalyseur testé

-k standard est la constante de vitesse du catalyseur de référence (catalyseur sulfuré au DMDS conformément à l'exemple 1)

Ainsi, la RVA du catalyseur sulfuré au DMDS conformément à l'exemple 1 est de
25 100 %.

Exemple 2 : Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 1 avec 9,2% de DiEthylPhtalate (ou DEP)

On utilise le même catalyseur d'hydrotraitement qu'à l'exemple 1, et un
5 réacteur tubulaire en verre à double enveloppe de volume 200 ml, muni d'un verre fritté soudé à sa partie inférieure.

40 ml (correspondant à 31 g) du catalyseur sont déposés sur le verre fritté du réacteur, dans lequel on introduit ensuite une solution de 2,86 g de DEP dans 32,5 g de toluène. Le ratio DEP/poids total du catalyseur sous forme oxyde
10 correspondant est de 9,2 % en poids. Le contact entre le DEP et la charge catalytique est maintenu durant 30 minutes à température ambiante.

On porte ensuite la température du réacteur à 100°C, et on fait circuler de l'azote pour évaporer le toluène.

15 **Exemple 3** : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 2

On répète sur le catalyseur obtenu à l'exemple 2 le traitement de sulfuration au DMDS du point 1.1 de l'exemple 1.

20 L'activité du catalyseur ainsi sulfuré est mesurée par le test d'hydrodésulfuration du thiophène décrit au point 1.2. de l'exemple 1.

On obtient une RWA de 116.

L'imprégnation préalable de DEP permet par conséquent d'augmenter significativement l'activité d'un catalyseur sulfuré au DMDS.

25

Exemple 4 : Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 1 avec 19,6 % de DEP:

L'exemple 2 est répété de manière à obtenir un ratio DEP/poids total de
30 catalyseur (sous forme oxyde) de 19,6%.

Exemple 5 : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 4

On répète l'exemple 3 en utilisant comme catalyseur celui préparé
5 conformément à l'exemple 4.

On mesure une RWA en désulfuration du thiophène de 112.

Exemple 6 : Imprégnation d'un catalyseur d'hydrotraitement avec 28,3 % de DEP :

10 On place 230 ml (180 g) d'un catalyseur commercial d'hydrodésulfuration, constitué de 3,3 % de cobalt et 12,1 % de molybdène (sous forme d'oxydes) supportés sur alumine, dans un ballon en verre de 500 ml puis on coule une solution constituée de 46 ml (51 g) de DEP et de 51 ml (44 g) de toluène sur ce catalyseur. Le tout est laissé à température ambiante pendant 12 heures puis le
15 toluène est évaporé sous vide à 60°C à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La quantité de DEP ainsi introduite sur le catalyseur correspond à 28,3 % du poids de catalyseur commercial d'hydrodésulfuration (sous forme oxyde).

Exemple 7 : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à
20 l'exemple 6

On répète sur le catalyseur obtenu à l'exemple 6 le traitement de sulfuration au DMDS du point 1.1 de l'exemple 1, sans toutefois recycler la phase liquide en amont du réacteur.

25 L'activité du catalyseur ainsi sulfuré est mesurée par le test d'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière décrit au point 1.3. de l'exemple 1, dans lequel la constante de vitesse de référence k standard est celle mesurée pour le catalyseur commercial utilisé pour l'exemple 6 et sulfuré au DMDS.

On obtient une RVA de 116.

30 On corrobore ainsi le fait que l'imprégnation préalable de DEP permet d'augmenter significativement l'activité d'un catalyseur sulfuré au DMDS.

Exemple 8 : Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 6 avec 40,5 % de DEP :

On place 53 ml (41 g) du catalyseur utilisé dans l'exemple 6 dans un ballon en verre de 250 ml. On coule ensuite une solution constitué de 14,8 ml
5 (16,6 g) de DEP et de 8,4 ml (7,2 g) de toluène sur ce catalyseur. Le tout est laissé à température ambiante pendant 12 heures puis le toluène est évaporé sous vide à 60°C à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La quantité de DEP ainsi introduite sur le catalyseur correspond à 40,5 % du poids de catalyseur commercial d'hydrodésulfuration (sous forme oxyde).

10

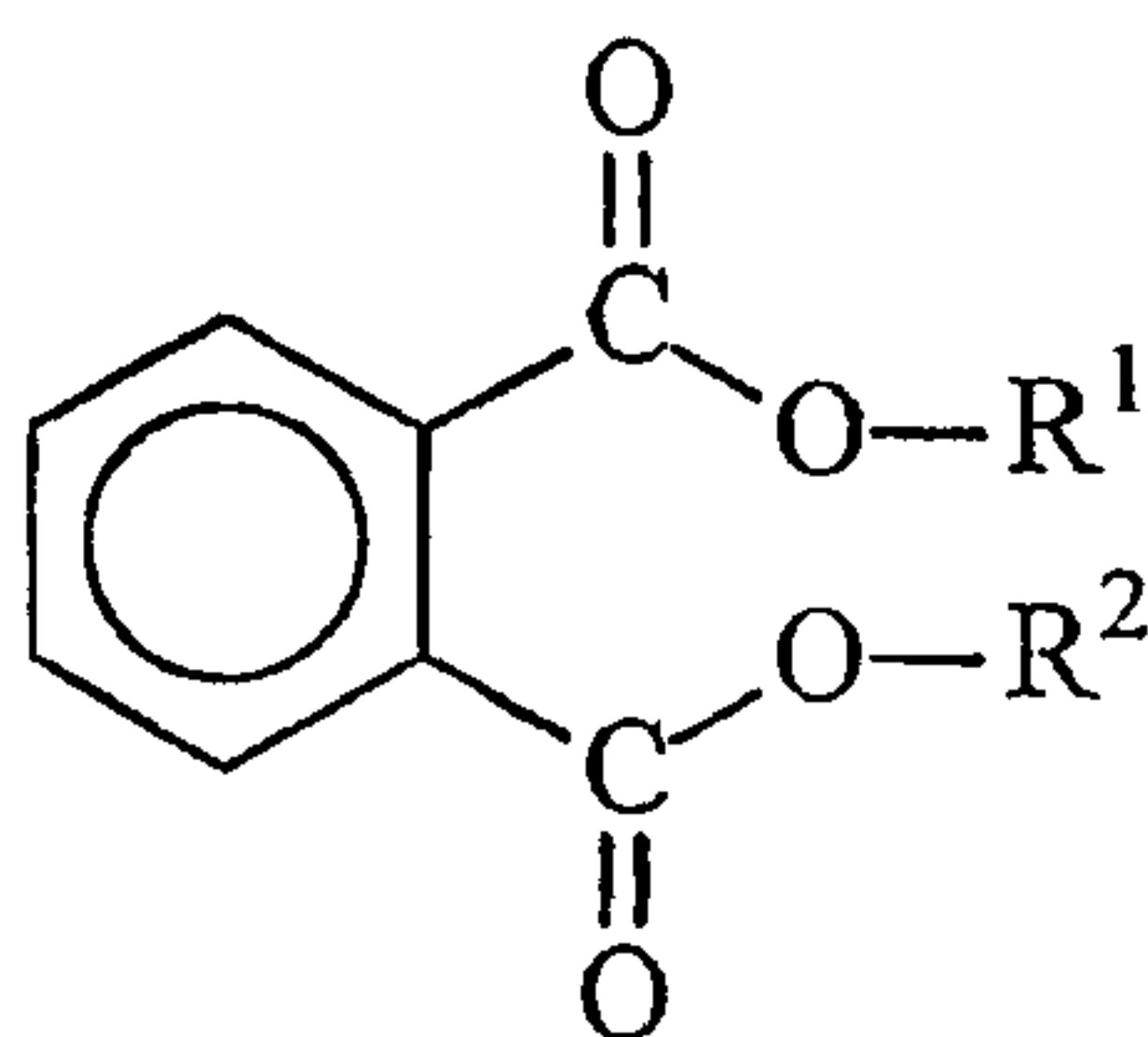
Exemple 9 : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 8

On répète le traitement de sulfuration au DMDS de l'exemple 1 en utilisant
15 le catalyseur traité conformément à l'exemple 8, mais sans toutefois recycler la phase liquide en amont du réacteur.

Le test d'activité en hydrodésulfuration de gasoil (décrit au point 1.3. de l'exemple 1) conduit à une mesure de RVA de 137.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, caractérisé en ce qu'il consiste en sa mise en contact, en l'absence d'un composé soufré, avec au moins un composé choisi parmi l'acide orthophtalique, l'anhydride phtalique ou l'ester de formule générale (I):



dans laquelle les symboles R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou
10 plusieurs hétéroatomes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé mis en contact avec le catalyseur est un ester de formule générale (I).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est tel que les symboles R¹ et R² représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est l'orthophtalate de diéthyle.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrotraitement est à base d'oxydes de molybdène, tungstène,
20 nickel et/ou cobalt, déposés sur un support minéral poreux.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) mis en contact avec le catalyseur est dissous dans le toluène.
7. Procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant:
- a) une étape de traitement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, suivie de
 - b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de
 - 10 c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène;
- l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant réalisées simultanément.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent de sulfuration est une charge hydrocarbonée à hydrodésulfurer, optionnellement additionnée d'un composé soufré.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé soufré est le sulfure de carbone, un sulfure, disulfure ou polysulfure organique, un composé thiophénique ou une oléfine soufrée.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce
20 que on met en oeuvre comme agent de sulfuration le DMDS, compris à raison de 0,5 à 5% dans une charge hydrocarbonée.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le DMDS est compris à raison de 0,5 à 3% dans une charge hydrocarbonée.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que l'étape a) est mise en oeuvre dans un dispositif de mélange approprié, et le

produit obtenu est sulfuré dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, par mise en oeuvre simultanée des étapes b) et c).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que l'étape a) et la mise en contact du catalyseur obtenu avec l'agent de sulfuration conformément à l'étape b) sont mises en oeuvre dans deux dispositifs de mélange, identiques ou différents, et l'étape c) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, et est suivie de la sulfuration du catalyseur ainsi traité dans le même réacteur par mise en oeuvre simultanée des étapes b) et c).