

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 121 366**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 03324**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 37/20 (2020.12), B 01 J 23/882, 23/888**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 31.03.21.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.10.22 Bulletin 22/40.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement public — FR.*

⑦② Inventeur(s) : CHANDRASEKARAN Soundarrajan, CARRETTE Pierre-Louis et DAUDIN Antoine.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement public.

⑦④ **Procédé de sulfuration d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage par synthèse hydrothermale.**

⑦⑤ L'invention concerne un procédé de sulfuration d'un catalyseur comprenant un support poreux, un élément du groupe VIB et/ou un élément du groupe VIII, ledit catalyseur ne contenant pas de composé organique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : a) une étape de présulfuration comprenant : a1) une étape d'imprégnation à sec à une température

inférieure à 50°C dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un agent sulfurant, a2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C pour former un catalyseur présulfuré, b) puis une étape de sulfuration comprenant : b1) une étape d'imprégnation en excès à une température comprise entre 50 et inférieure à 200°C dudit catalyseur présulfuré dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation acide comprenant un agent sulfurant, b2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C du catalyseur obtenu à l'étape b1).

FR 3 121 366 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de sulfuration d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage par synthèse hydrothermale.

Domaine de l'invention

- [0001] L'invention concerne un procédé de sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.
- [0002] L'invention concerne également les catalyseurs sulfurés par ledit procédé de sulfuration.
- [0003] L'invention concerne aussi l'utilisation du catalyseur obtenu par ledit procédé de sulfuration pour l'hydrotraitement et/ou de l'hydrocraquage.

État de la technique

- [0004] Habituellement, un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but d'éliminer les composés soufrés, azotés ou aromatiques contenus dans celles-ci ou afin de mettre par exemple un produit pétrolier aux spécifications requises (teneur en soufre, teneur en aromatiques etc...) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, fioul domestique, carburacteur).
- [0005] Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques comprennent généralement un support oxyde et une phase active à base de métaux des groupes VIB et VIII sous leurs formes oxydes ainsi que du phosphore.
- [0006] La préparation de ces catalyseurs comprend généralement une étape d'imprégnation du support à l'aide d'une solution d'imprégnation contenant des métaux et du phosphore sur le support, suivie d'un séchage et éventuellement d'une calcination permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes.
- [0007] Les phases métalliques des catalyseurs frais sont en général des oxydes issus de leur préparation. Ce sont aussi des oxydes après régénération. Or, les métaux de ces catalyseurs ne sont actifs pour les réactions d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage que sous forme sulfurée. Il est donc nécessaire d'opérer une sulfuration du catalyseur préalablement à sa mise en œuvre.
- [0008] Les procédés conventionnels de sulfuration sont réalisés dans l'unité d'hydrotraitement elle-même (on parle alors de sulfuration *in situ*) ou préalablement au chargement du catalyseur dans l'unité (on parle alors de sulfuration *ex situ*).
- [0009] La sulfuration in-situ avec addition d'agent sulfurant est largement pratiquée dans l'industrie aujourd'hui. La sulfuration in-situ est effectuée sur le catalyseur chargé dans le réacteur en injectant un composé soufré en quantité suffisante pour permettre la transformation des oxydes métalliques du catalyseur en sulfures en milieu réducteur.

Cet agent soufré est généralement de type mercaptan, sulfure, disulfure, ou polysulfure, dans certains cas c'est directement du sulfure d'hydrogène (H_2S). Le plus souvent du DMDS (diméthylsulfure), du DMS (diméthylsulfure), ou du TBPS (tertiobutyl polysulfure), sont utilisés, additionnés à une charge hydrocarbonée. La quantité de soufre injectée est en général supérieure à la stœchiométrie nécessaire à transformer les oxydes en sulfures.

[0010] Tous les procédés industriels de sulfuration conventionnels, qu'ils soient in situ ou ex situ, présentent le désavantage de devoir être effectués à une température élevée, généralement supérieure à $250^\circ C$ et souvent autour de 300 à $350^\circ C$.

[0011] De plus, même en injectant une quantité de soufre supérieure à la stœchiométrie, les métaux ne sont pas toujours totalement sulfurés lors des procédés de sulfuration conventionnels. Un problème posé à l'homme du métier est ainsi l'obtention de catalyseurs très bien sulfurés afin de maximiser leurs performances catalytiques en terme d'activité. Le caractère sulfuré est évalué par le taux de sulfuration défini comme le rapport entre les ratios molaires S/(métaux) expérimental et S/(métaux) théorique, multiplié par 100 ; le rapport théorique correspondant à la transformation totale des oxydes de métaux en sulfures. Un catalyseur est considéré comme bien sulfuré lorsque son taux de sulfuration est supérieur ou égal à 90 %, de préférence supérieur à 95 % et de manière encore plus préférée supérieur à 97 %. Les procédés de sulfuration conventionnels atteignent généralement un taux de sulfuration autour de 70-80%.

[0012] Une toute autre voie de sulfuration est le procédé de sulfuration dite hydrothermale qui permet de préparer des catalyseurs sulfurés à une température beaucoup moins élevée et d'obtenir un taux de sulfuration amélioré par rapport aux procédés de sulfuration conventionnels. Ce procédé de sulfuration est particulièrement bien décrit dans les publications « A Study on the origin of the active sites of HDN catalysts using alumina-supported MoS_3 nanoparticles as a precursor », Wei Han, Hong Nie, Xiangyun Long, Mingfeng Li, Qinghe Yang, Dadong Li, Catal.Sci.Technol., 2016, 6, 3497-3509 et "Preparation of hydrodesulfurization catalysts using MoS_3 nanoparticles as a precursor", Yang Gao, Wei Han, Xiangyun Long, Hong Nie, Dadong Li, Applied Catalysis B : Environmental 224 (2018) 330-340.

[0013] Les catalyseurs décrits dans ces publications sont préparés par dépôt-précipitation d'une solution aqueuse acide contenant du molybdène sous forme de $Na_2MoO_4 \times 2 H_2O$ et du thioacétamide sur un support à une température de $84^\circ C$ suivi d'un séchage. Le thioacétamide, composé soufré de formule $CH_3C(S)NH_2$, s'hydrolyse dans la solution acide et forme du H_2S in situ. Cette étape permet de former un précurseur de catalyseur comprenant des nanoparticules de MoS_3 déposées sur le support. La forme active MoS_2 est ensuite formée à partir du précurseur de catalyseur par une activation (traitement thermique) à $360^\circ C$ ou $500^\circ C$ respectivement en présence d'azote ou d'hydrogène, en

présence ou non d'H₂S. Du nickel peut être ajouté par imprégnation classique dans une étape séparée juste avant ou après l'étape d'activation thermique. Les auteurs observent une augmentation de l'activité catalytique en hydrotraitement par rapport à un catalyseur préparé classiquement via la forme oxydes.

[0014] Bien que cette méthode permette de préparer des catalyseurs sulfurés montrant une augmentation de l'activité catalytique en hydrotraitement, on observe une perte de phase active lors de la préparation. En effet, une part importante du molybdène présent dans la solution acide est perdue car elle n'est pas introduite sur le support. Cette méthode présente en outre l'inconvénient de nécessiter une étape supplémentaire pour l'introduction d'un élément du groupe VIII qui doit être effectuée après la sulfuration hydrothermale.

Objets de l'invention

[0015] Dans ce contexte, un des objectifs de la présente invention est d'améliorer le procédé de sulfuration dite hydrothermale permettant d'améliorer l'activité catalytique en hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

[0016] Ce but est atteint grâce à une présulfuration (l'étape a) effectuée par imprégnation à sec d'un agent sulfurant et à basse température (de préférence à température ambiante) suivie d'un séchage. L'étape de présulfuration est effectuée avant l'étape de sulfuration (étape b), cette dernière étant effectuée par imprégnation en excès d'un agent sulfurant en milieu acide et à « chaud », c'est-à-dire à une température supérieure à la température d'imprégnation de l'étape a) de présulfuration et en particulier à une température comprise entre 50 et inférieure à 200°C, suivie d'un séchage.

[0017] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de sulfuration d'un catalyseur comprenant un support poreux, au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII, ledit catalyseur ne contenant pas de composé organique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

[0018] a) une étape de présulfuration comprenant :

[0019] a1) une étape d'imprégnation à sec à une température inférieure à 50°C dudit catalyseur dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un agent sulfurant,

[0020] a2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C du catalyseur obtenu à l'étape a1) pour former un catalyseur présulfuré,

[0021] b) puis une étape de sulfuration comprenant :

[0022] b1) une étape d'imprégnation en excès à une température comprise entre 50 et inférieure à 200°C dudit catalyseur présulfuré dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation acide comprenant un agent sulfurant,

[0023] b2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C du catalyseur obtenu à l'étape b1) pour former un catalyseur sulfuré.

- [0024] L'introduction d'une étape de présulfuration (étape a) permet d'observer plusieurs avantages par rapport au procédé de sulfuration hydrothermale sans étape de présulfuration.
- [0025] La demanderesse a en effet constaté de manière surprenante que l'introduction d'une étape de présulfuration avant une étape de sulfuration par voie dite hydrothermale permet d'observer un effet synergique au niveau de l'activité en hydrotraitement et hydrocraquage.
- [0026] Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la combinaison d'une étape de présulfuration effectuée par imprégnation à sec à basse température avec une étape de sulfuration par imprégnation en excès en milieu acide et à chaud, permet d'améliorer la sulfuration des métaux et de favoriser la promotion des feuillettes de sulfure du métal du groupe VIB par le métal du groupe VIII, ce qui est favorable aux réactions d'hydrotraitement.
- [0027] De plus, un autre avantage important est le fait que grâce à l'étape de présulfuration on n'observe pas ou très peu de perte de métaux du groupe VIII et/ou VIB classiquement observée lors de l'étape b), et notamment lors de l'étape d'imprégnation en solution acide (étape b1). Ceci permet d'un côté de conserver la phase active (et d'éviter toute perte de métal lors de la préparation) et d'un autre côté de pouvoir introduire un métal du groupe VIII avant les étapes a) et b) sans rajouter d'étape spécifique d'introduction d'un métal du groupe VIII.
- [0028] Selon une variante, la quantité d'agent sulfurant ajoutée dans la solution d'imprégnation de l'étape a1) est telle que le ratio molaire S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est comprise entre 0,1 et 10.
- [0029] Selon une variante, l'étape a1) est effectuée à température ambiante.
- [0030] Selon une variante, l'agent sulfurant des étapes a1) et b1) est choisi parmi le thioacétamide, l'acide thioacétique et la thiourée.
- [0031] Selon une variante, la quantité totale d'agent sulfurant ajoutée dans la solution d'imprégnation b1) est telle que le ratio S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est compris entre 1 et 200.
- [0032] Selon une variante, la solution d'imprégnation acide de l'étape b1) a un pH compris entre 0,5 et 7.
- [0033] Selon une variante, l'acide de la solution d'imprégnation acide de l'étape b1) est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfamique et l'acide tétrafluoroborique.
- [0034] Selon une variante, le procédé comprend en outre une étape d'activation c) dans laquelle on met en contact ledit catalyseur sulfuré obtenu à l'étape b) avec un flux gazeux inerte à une température comprise entre 200 et 450°C ou avec un flux gazeux réducteur à une température comprise entre 50 et 450°C.

- [0035] Selon une variante, l'étape d'activation c) est effectuée sans addition d'agent sulfurant.
- [0036] Selon une variante, la teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur et la teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.
- [0037] Selon une variante, l'élément du groupe VIB est choisi parmi le molybdène et le tungstène, et l'élément du groupe VIII est choisi parmi le cobalt et le nickel.
- [0038] Selon une variante, le catalyseur comprend en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur.
- [0039] Selon une variante, le support poreux est un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.
- [0040] L'invention concerne également les catalyseurs sulfurés par ledit procédé de sulfuration.
- [0041] L'invention concerne aussi l'utilisation du catalyseur obtenu par ledit procédé de sulfuration dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.
- [0042] Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.
- [0043] On entend par hydrotraitement des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodézotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques (HDA).

Description de l'invention

Procédé de sulfuration

- [0044] L'invention concerne un procédé de sulfuration d'un catalyseur comprenant un support poreux, au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII, ledit catalyseur ne contenant pas de composé organique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0045] a) une étape de présulfuration comprenant :
- [0046] a1) une étape d'imprégnation à sec à une température inférieure à 50°C dudit catalyseur dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un agent sulfurant,
- [0047] a2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C du catalyseur obtenu à

- l'étape a1) pour former un catalyseur présulfuré,
- [0048] b) puis une étape de sulfuration comprenant :
- [0049] b1) une étape d'imprégnation en excès à une température comprise entre 50 et inférieure à 200°C dudit catalyseur présulfuré dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation acide comprenant un agent sulfurant,
- [0050] b2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C du catalyseur obtenu à l'étape b1) pour former un catalyseur sulfuré.
- [0051] Les différentes étapes du procédé de sulfuration selon l'invention sont décrites en détail par la suite.
- [0052] Etape a) de présulfuration
- [0053] Etape a1) d'imprégnation à sec à une température inférieure à 50°C
- [0054] Selon l'étape a1) du procédé de sulfuration selon l'invention, on effectue une étape d'imprégnation à sec à une température inférieure à 50°C d'un catalyseur comprenant un support poreux, au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un agent sulfurant.
- [0055] Ledit catalyseur peut être un catalyseur frais, usé, régénéré ou réjuvené nécessitant une activation ou ré-activation par sulfuration. Ce catalyseur peut être obtenu par toute méthode connue de l'homme du métier.
- [0056] L'étape d'imprégnation a1) est réalisée par une ou plusieurs imprégnations à sec, et, de manière préférée, par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur.
- [0057] L'imprégnation à sec consiste à introduire un volume de solution d'imprégnation inférieur ou égal au volume poreux du catalyseur. L'imprégnation à sec permet de déposer sur un catalyseur donné l'intégralité de l'agent sulfurant contenu dans la solution d'imprégnation.
- [0058] L'étape d'imprégnation a1) est effectuée à une température inférieure à 50°C, de préférence à une température comprise entre 5 et 45°C, de préférence comprise entre 10 et 30°C. De manière particulièrement préférée, l'étape d'imprégnation a1) est effectuée à température ambiante. La température est choisie suffisamment basse pour éviter la décomposition de l'agent sulfurant.
- [0059] La solution d'imprégnation comprend un agent sulfurant. L'agent sulfurant est un composé comportant au moins un atome de soufre. L'agent sulfurant comprend notamment une fonction C=S qui se décompose lors de l'étape a2) de séchage suivante en absence d'hydrogène. L'agent sulfurant peut être choisi de préférence parmi le thioacétamide, l'acide thioacétique, la thiourée, la 1,3-diméthylthiourée, la 1,3-diéthylthiourée, la 1,1,3,3-tétraméthylthiourée, le 2-thiouracil, la rhodanine, le disulfure de Bis(diméthylthiocarbamyl), le O,O'-diisopropyldithiobis(thioformate) et le thiosemicarbazide. De manière préférée, l'agent sulfurant est le thioacétamide, l'acide

thioacétique ou la thiourée. De manière encore plus préférée l'agent sulfurant est le thioacétamide.

- [0060] La quantité d'agent sulfurant ajoutée dans la solution d'imprégnation est de préférence telle que le ratio molaire S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est supérieur ou égal à 0,1, de préférence compris entre 0,1 et 10 et de manière plus préférée compris entre 0,25 et 5.
- [0061] La solution d'imprégnation peut comprendre de l'eau. Dans une variante, l'agent sulfurant est introduit sans eau s'il est liquide en condition d'imprégnation.
- [0062] Selon une variante de l'invention, la solution d'imprégnation peut également comprendre un acide. La nature et la quantité de l'acide sont celles décrites dans l'étape b1). L'acide peut être identique ou différent de l'acide de l'étape b1).
- [0063] Avantagement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse mûrir le support imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de diffuser de manière homogène au sein de la porosité du catalyseur.
- [0064] Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est avantagement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en solvant et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et cinq heures, est suffisante. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.
- [0065] Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire telle que l'étape de séchage a2) décrite ci-dessous.
- [0066] Etape a2): Séchage
- [0067] Selon l'étape a2) du procédé de sulfuration selon l'invention, on effectue une étape de séchage du catalyseur obtenu à l'étape a1) pour former un catalyseur présulfuré.
- [0068] L'étape de séchage permet d'enlever le solvant issu de la solution d'imprégnation dans le catalyseur et fait décomposer l'agent sulfurant pour former du sulfure d'hydrogène (H₂S). Le sulfure d'hydrogène (H₂S) ainsi formé permet de former un catalyseur présulfuré.
- [0069] L'étape de séchage a2) est réalisée à une température inférieure ou égale à 200°C, avantagement comprise entre 15 et 150°C, de préférence entre 40°C et 130°C.
- [0070] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. Elle est avantagement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite.
- [0071] L'étape de séchage est avantagement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air

ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air.

[0072] De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 30 minutes et 3 heures.

[0073] A la fin de l'étape a2) on obtient un catalyseur présulfuré. Les éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII, initialement sous forme oxyde, sont partiellement sulfurés de telle manière que le ratio molaire S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,25 et 5.

[0074] Etape b) de sulfuration

[0075] Etape b1) d'imprégnation en excès en solution acide à chaud

[0076] Selon l'étape b1) du procédé de sulfuration selon l'invention, on effectue une étape d'imprégnation en excès à une température comprise entre 50°C et inférieure à 200°C dudit catalyseur présulfuré dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation acide comprenant un agent sulfurant.

[0077] Cette étape d'imprégnation b1) se distingue de la première étape d'imprégnation a1) par le fait qu'elle est effectuée en excès, en présence d'un acide et à une température plus élevée. L'acide favorise l'hydrolyse de l'agent sulfurant pour former le sulfure d'hydrogène nécessaire pour la sulfuration dans la solution d'imprégnation. Le sulfure d'hydrogène (H₂S) ainsi formé lors de l'étape b1) permet de transformer le catalyseur présulfuré en catalyseur sulfuré.

[0078] L'étape d'imprégnation b1) est effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution acide dudit catalyseur présulfuré, et de manière préférée, par une seule imprégnation en excès dudit catalyseur présulfuré. L'imprégnation en excès, consiste à immerger le catalyseur dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du catalyseur en maintenant de préférence le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le catalyseur.

[0079] L'étape d'imprégnation b1) est effectuée à une température comprise entre 50°C et inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 55°C et 160°C, et de manière préférée comprise entre 60 et 100°C. L'étape d'imprégnation b1) est effectuée à « chaud », c'est-à-dire à une température plus élevée que la température de l'imprégnation à sec de l'étape a1) afin de former le sulfure d'hydrogène nécessaire pour la sulfuration dans la solution d'imprégnation.

[0080] La solution d'imprégnation doit être acide. L'acide ajouté à la solution d'imprégnation est un acide minéral c'est-à-dire dépourvu d'atome de carbone. Il peut être choisi parmi un acide ayant un pKa inférieur à 7 et de préférence inférieur à 5. Par exemple, l'acide peut être choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique,

l'acide sulfureux, l'acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide disulfurique, l'acide sulfamique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide perchlorique et l'acide tétrafluoroborique. De préférence l'acide est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfamique et l'acide tétrafluoroborique.

[0081] La quantité d'acide ajoutée est telle que le pH de la solution d'imprégnation acide est compris entre 0,5 et 7, de préférence entre 1 et 5.

[0082] La solution d'imprégnation comprend un agent sulfurant. L'agent sulfurant est un composé comportant au moins un atome de soufre. L'agent sulfurant comprend notamment une fonction C=S. L'agent sulfurant s'hydrolyse en solution acide et en chauffant pour former du sulfure d'hydrogène. L'agent sulfurant peut être choisi parmi le thioacétamide, l'acide thioacétique, la thiourée, la 1,3-diméthylthiourée, la 1,3-diéthylthiourée, la 1,1,3,3-tétraméthylthiourée, le 2-thiouracil, la rhodanine, le disulfure de Bis(diméthylthiocarbamyl), le O,O'-Diisopropyldithiobis(thioformate) et le thiosemicarbazide. De manière préférée, l'agent sulfurant est le thioacétamide, l'acide thioacétique ou la thiourée. De manière encore plus préférée l'agent sulfurant est le thioacétamide. Le thioacétamide s'hydrolyse, en présence d'acide, en acide acétique, en ammoniacque et en sulfure d'hydrogène (H₂S).

[0083] L'agent sulfurant de l'étape b1) peut être identique ou non à l'agent sulfurant de l'étape a1).

[0084] Selon une variante de l'invention, l'agent sulfurant peut être ajouté à la solution acide en plusieurs fractions au cours du temps.

[0085] La quantité totale d'agent sulfurant ajoutée dans la solution d'imprégnation b1) est de préférence telle que le ratio molaire S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est compris entre 1 et 200, de préférence entre 2 et 100 et de manière préférée compris entre 3 et 80.

[0086] La solution d'imprégnation comprend de l'eau.

[0087] La solution d'imprégnation de l'étape b1) comprend ainsi généralement de l'eau, un acide et l'agent sulfurant. De préférence, elle est constituée d'eau, d'acide et de thioacétamide.

[0088] De préférence, l'étape de d'imprégnation b1) a généralement une durée comprise entre 10 minutes et 12 heures et de préférence entre 30 minutes et 4 heures.

[0089] L'étape d'imprégnation peut être réalisée sous pression, par exemple à moins de 10 MPa (100 bar), de préférence à moins de 5 MPa (50 bar) et de préférence à une pression inférieure ou égale à la pression autogène. Selon une variante de l'invention, elle est réalisée à reflux à pression atmosphérique.

[0090] Avantageusement, les éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII sont sulfurés de telle manière que le ratio molaire S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est

supérieur à 1, de préférence comprise entre 1,3 et 10, de manière préférée comprise entre 1,4 et 6 et de manière encore plus préférée comprise entre 1,8 et 4.

- [0091] Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse mûrir le catalyseur imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de diffuser de manière homogène au sein de la porosité du catalyseur.
- [0092] Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est avantagement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en solvant et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et cinq heures, est suffisante. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.
- [0093] Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire telle que l'étape de séchage b2) décrite ci-dessous.
- [0094] Etape b2) Séchage
- [0095] Selon l'étape b2) du procédé de sulfuration selon l'invention, on effectue une étape de séchage du catalyseur obtenu à l'étape b1) pour former un catalyseur sulfuré.
- [0096] L'étape de séchage permet d'enlever le solvant issu de la solution d'imprégnation dans le catalyseur. L'étape b2) de séchage peut être effectuée de la même manière et à la même température que l'étape a2) de séchage.
- [0097] L'étape de séchage b2) est réalisée à une température inférieure ou égale à 200°C, avantagement comprise entre 15 et 150°C, de préférence entre 40°C et 130°C.
- [0098] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. Elle est avantagement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite.
- [0099] L'étape de séchage est avantagement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air.
- [0100] De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 30 minutes et 3 heures.
- [0101] Etape d'activation c) (optionnelle)
- [0102] Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape d'activation c) effectuée après l'étape de sulfuration b).
- [0103] L'étape d'activation c) est une étape de traitement thermique dans laquelle on met en

contact ledit catalyseur sulfuré obtenu à l'étape b) avec un flux gazeux inerte ou réducteur. Dans le cas d'un flux inerte, l'étape d'activation c) est généralement effectuée à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 400°C.

- [0104] Dans le cas d'un flux réducteur, l'étape d'activation c) est généralement effectuée à une température comprise entre 50 et 450°C, de préférence comprise entre 100 et 350°C.
- [0105] L'étape d'activation permet de transformer le catalyseur sulfuré obtenue à l'étape b) (par exemple sous forme de Ni-MoS₃ lorsque la phase active est à base de nickel et de molybdène) en catalyseur sulfuré actif (par exemple en Ni-MoS₂).
- [0106] L'étape d'activation peut être effectuée selon toute méthode connue de l'homme du métier.
- [0107] Selon un premier mode de réalisation, elle peut être effectuée sans addition d'agent sulfurant. En effet, le catalyseur étant déjà sulfuré, une telle addition n'est pas nécessaire.
- [0108] Le flux inerte peut être un flux comprenant de l'azote. De préférence, le flux inerte est constitué d'azote.
- [0109] Le flux réducteur peut être un flux comprenant de l'hydrogène, de préférence un flux constitué d'hydrogène.
- [0110] L'étape d'activation est généralement effectuée à une pression absolue comprise entre 0,1 et 0,5 MPa, de préférence compris entre 0,1 et 0,2 MPa.
- [0111] L'étape d'activation est effectuée avec un flux gazeux inerte ou réducteur avec une vitesse volumique horaire exprimée en h⁻¹ comprise entre 100 et 2000, de préférence comprise entre 250 et 1000.
- [0112] Selon un deuxième mode de réalisation, du sulfure d'hydrogène H₂S peut être présent dans le flux gazeux inerte ou réducteur. Lorsqu'il est présent, la teneur volumique d'H₂S dans le flux gazeux inerte ou réducteur peut être comprise, de manière non limitative, entre 5 et 25 %, de préférence entre 10 et 20%.
- [0113] Selon un troisième mode de réalisation, l'étape d'activation c) peut être effectuée en présence d'une charge hydrocarbonée additionnée ou non d'un composé soufré. Selon ce mode de réalisation, l'étape d'activation est effectuée de manière conventionnelle par les méthodes bien connues de l'Homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère (sulfo)-réductrice en présence d'hydrogène et éventuellement d'hydrogène sulfuré formé par la décomposition d'un agent sulfurant (spiking agent selon la terminologie anglo-saxonne) ou issue de la charge. Les agents sulfurants sont le soufre élémentaire, le CS₂, les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à 400°C contenant des composés soufrés ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydro-

carbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tels que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol) et les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure.

- [0114] Selon ce troisième mode de réalisation, l'étape d'activation est effectuée à une pression absolue comprise entre 0,5 et 20 MPa, de préférence compris entre 1 et 16 MPa.
- [0115] Selon ce troisième mode de réalisation, l'étape d'activation est effectuée avec un flux de charge avec une vitesse volumique horaire exprimée en h⁻¹ comprise entre 0,5 et 10, de préférence comprise entre 1 et 4.
- [0116] Selon ce troisième mode de réalisation, le ratio hydrogène sur charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est compris entre 100 et 1500 NL/L, de préférence entre 300 et 1200 NL/L.
- [0117] De manière très préférée, l'étape d'activation est effectuée en présence d'hydrogène et d'une charge hydrocarbonée sans addition d'agent sulfurant.
- [0118] Le catalyseur obtenu par le procédé de sulfuration selon l'invention présente un taux de sulfuration élevé. Le taux de sulfuration des métaux constituant les catalyseurs est au moins égal à 90%, de préférence au moins égal à 95%. La teneur en soufre dans le catalyseur sulfuré est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373. Le taux de sulfuration est défini comme le rapport entre les ratios molaires S/(métaux) expérimental et S/(métaux) théorique, multiplié par 100 ; le rapport théorique correspondant à la transformation totale des oxydes de métaux en sulfures.
- [0119] [Math.1]
- $$(S/métal)_{catalyseur} \geq 0,9 \times (S/métal)_{théorique}$$
- [0120] dans laquelle :
- [0121] $(S/métal)_{catalyseur}$ est le rapport molaire entre le soufre (S) et le métal présents sur le catalyseur
- [0122] $(S/métal)_{théorique}$ est le rapport molaire entre le soufre et le métal correspondant à la sulfuration totale du métal en sulfure.
- [0123] Ce rapport molaire théorique varie selon le métal considéré :
- $(S/Co)_{théorique} = 8/9$
 - $(S/Ni)_{théorique} = 2/3$
 - $(S/Mo)_{théorique} = 2/1$
 - $(S/W)_{théorique} = 2/1$
- [0124] Lorsque le catalyseur comprend plusieurs métaux, le rapport molaire entre le soufre

présent sur le catalyseur et l'ensemble des métaux doit également être au moins égal à 90% du rapport molaire théorique correspondant à la sulfuration totale de chaque métal en sulfure, le calcul étant effectué au prorata des fractions molaires relatives de chaque métal.

[0125] Par exemple, pour un catalyseur comprenant du molybdène et du nickel avec une fraction molaire respective de 0,7 et 0,3, le rapport molaire minimal (S/ Mo + Ni) est donné par la relation:

[0126] [Math.2]

$$(S/Mo+Ni)_{\text{catalyseur}} = 0,9 \times \{(0,7 \times 3) + (0,3 \times 2/3)\}$$

[0127] **Catalyseur pouvant être soumis au procédé de sulfuration**

[0128] Le procédé de sulfuration selon l'invention permet de sulfurer un catalyseur comprenant un support poreux, au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII.

[0129] Le catalyseur à sulfurer selon le procédé de sulfuration selon l'invention peut être un catalyseur frais ne contenant pas de composé organique, un catalyseur régénéré, un catalyseur réjuvené, ou encore un catalyseur au moins partiellement utilisé.

[0130] Le catalyseur à sulfurer selon le procédé de sulfuration selon l'invention peut être un catalyseur frais, c'est-à-dire un catalyseur qui n'a pas été utilisé comme catalyseur auparavant dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

[0131] L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer leur activité a été préconisé par l'Homme du métier, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés additivés». L'introduction du composé organique permet d'augmenter la dispersion de la phase active menant ainsi à un catalyseur plus actif. Le composé organique introduit est généralement un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote. Le catalyseur obtenu selon le procédé de sulfuration selon l'invention est un catalyseur non additivé, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de composé organique et notamment pas de composé contenant de l'oxygène et/ou de l'azote .

[0132] La préparation du catalyseur frais est connue et comprend généralement une étape d'imprégnation des éléments du groupe VIII et/ou du groupe VIB, et éventuellement du phosphore sur le support poreux, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes.

[0133] L'étape d'imprégnation dudit support poreux avec une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un élément du groupe VIB et/ou un composé comportant un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore peut être

réalisée soit par imprégnation en slurry, soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'Homme du métier. L'étape d'imprégnation est effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution sur le support, ou de préférence par une ou plusieurs imprégnations à sec, et, de manière préférée, par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur. Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire telle que l'étape de séchage décrite ci-dessous et suivie éventuellement d'une étape de calcination telle que décrite ci-dessous.

- [0134] A titre d'exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.
- [0135] Les précurseurs de tungstène qui peuvent être utilisés sont également bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ($H_4SiW_{12}O_{40}$) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.
- [0136] Les précurseurs de cobalt qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée.
- [0137] Les précurseurs de nickel qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de nickel et l'hydroxycarbonate de nickel sont utilisés de manière préférée.
- [0138] Le précurseur de phosphore préféré est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué

ou de type Strandberg.

- [0139] Le catalyseur imprégné est ensuite soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70 °C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C.
- [0140] L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.
- [0141] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 15 heures, de préférence entre 30 minutes et 12 heures.
- [0142] A l'issue de cette étape de séchage, on obtient alors un catalyseur frais, qui sera soumis au procédé de sulfuration selon l'invention pour sa mise en œuvre ultérieure en procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage.
- [0143] Selon une autre variante, à l'issue de l'étape de séchage, on effectue une étape de calcination à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence comprise entre 250°C et 550°C, sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air par exemple). La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures. Après ce traitement, la phase active se trouve ainsi sous forme oxyde.
- [0144] A l'issue de cette étape de calcination, on obtient alors un catalyseur frais, qui sera soumis au procédé de sulfuration selon l'invention pour sa mise en œuvre ultérieure en procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage.
- [0145] Le catalyseur à sulfurer selon le procédé de sulfuration selon l'invention peut aussi être un catalyseur régénéré. Le catalyseur régénéré est un catalyseur qui a été utilisé en tant que catalyseur dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage et qui a été soumis à au moins une étape d'élimination partielle ou totale de coke par exemple par calcination (régénération). La régénération peut être réalisée par tous les moyens connus de l'homme du métier. La régénération est en général réalisée par calcination à des températures comprises entre 350 et 550°C, et le plus souvent entre 400 et 520°C, ou entre 420 et 520°C, ou encore entre 450 et 520°C, des températures inférieures à 500°C étant souvent avantageuses. Suite à la régénération la fonction hydrogénante comprenant les éléments du groupe VIB et/ou du

groupe VIII du catalyseur régénéré se trouve sous une forme oxyde.

- [0146] Le catalyseur à sulfurer selon le procédé de sulfuration selon l'invention peut aussi être un catalyseur au moins partiellement usé c'est-à-dire un catalyseur qui a été utilisé comme catalyseur auparavant dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage. Au cours du procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, du coke et du soufre ainsi que d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic, le chlore se forment et/ou se déposent sur le catalyseur et transforment le catalyseur frais en un catalyseur au moins partiellement usé. On entend par un catalyseur au moins partiellement usé un catalyseur qui sort d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, et qui n'a pas subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 200°C (pas de régénération). Il peut avoir subi un déshuilage.
- [0147] On notera que le terme "coke" ou « carbone » dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface du catalyseur lors de son utilisation, fortement cyclisée et condensée et ayant une apparence similaire au graphite.
- [0148] Le catalyseur au moins partiellement usé contient notamment du carbone à une teneur, exprimée en élément carbone généralement supérieure ou égale à 2 % poids, de préférence comprise entre 2 et 25% poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 5 et 16 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé. Cette teneur en carbone est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0149] Le catalyseur au moins partiellement usé contient du soufre (avant la sulfuration optionnelle), à une teneur exprimée en élément soufre comprise entre 1% et 8 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé, préférentiellement comprise entre 1 % et 6 % poids et de manière particulièrement préférée entre 2% et 5 % poids. Cette teneur en soufre résiduel dans le catalyseur est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.
- [0150] Optionnellement, le catalyseur au moins partiellement usé peut présenter en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée par le catalyseur frais dont il est originaire tels que le silicium, l'arsenic ou le chlore.
- [0151] De préférence, la teneur en silicium (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais par le support) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.
- [0152] De préférence, la teneur en arsenic est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.
- [0153] De préférence, la teneur en chlore est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins

partiellement utilisé.

- [0154] Le catalyseur à sulfurer selon le procédé de sulfuration selon l'invention peut aussi être un catalyseur réjuvené. Lorsque le catalyseur régénéré ou le catalyseur au moins partiellement utilisé ne comprend plus assez de phase active et/ou de phosphore, le catalyseur peut être réjuvené en introduisant un ou plusieurs précurseurs de la phase active et/ou le phosphore dans le catalyseur régénéré. Dans ce cas, l'introduction de la phase active et/ou du phosphore se font généralement comme pour le catalyseur frais et se fait généralement par une étape d'imprégnation des éléments du groupe VIII et/ou du groupe VIB, et/ou du phosphore sur le catalyseur, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Les conditions opératoires décrites ci-avant concernant la maturation, le séchage et la calcination optionnelle et la sulfuration optionnelle sont bien entendu applicables dans le cadre de ce dernier mode de réalisation.
- [0155] Le catalyseur à sulfurer selon le procédé de sulfuration selon l'invention comprend un support poreux et une phase active. La fonction hydrogénante dudit catalyseur, aussi appelée phase active, est assurée par au moins un élément du groupe VIB et/ou par au moins un élément du groupe VIII.
- [0156] Les éléments du groupe VIB préférés sont le molybdène et le tungstène. Les éléments du groupe VIII préférés sont des éléments non nobles et en particulier le cobalt et le nickel. Avantageusement, la fonction hydrogénante est choisie dans le groupe formé par les combinaisons des éléments cobalt-molybdène, nickel-molybdène, nickel-tungstène ou nickel-cobalt-molybdène, ou nickel-molybdène-tungstène.
- [0157] Dans le cas où une activité importante en hydrodésulfuration, ou en hydrodézotation et en hydrogénation des aromatiques est souhaitée, la fonction hydrogénante est avantageusement assurée par l'association de nickel et de molybdène; une association de nickel et de tungstène en présence de molybdène peut également être avantageuse. Dans le cas des charges de type distillats sous vide ou plus lourdes, des combinaisons de type cobalt-nickel-molybdène peuvent être avantageusement utilisées.
- [0158] La teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 8 et 35 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 30 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO_3 ou WO_3 respectivement.
- [0159] La teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids, de préférence entre 1,5 et 9 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 8 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO ou NiO respectivement.

- [0160] La teneur totale en éléments du groupe VIB et du groupe VIII est avantageusement supérieure à 6 % poids exprimée en oxyde par rapport au poids total du catalyseur.
- [0161] Le rapport molaire élément du groupe VIII sur élément du groupe VIB dans le catalyseur est préférentiellement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6 et de manière encore plus préférée compris entre 0,2 et 0,5.
- [0162] Le catalyseur selon l'invention comprend avantageusement également du phosphore en tant que dopant. Le dopant est un élément ajouté qui en lui-même ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique de la phase active.
- [0163] La teneur en phosphore dans ledit catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 15 % poids, et de manière très préférée entre 0,3 et 11 % poids.
- [0164] Le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,07, de préférence compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,1 et 0,9 et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,8.
- [0165] Les teneurs en métaux du groupe VIII et du groupe VIB sont mesurées par fluorescence X.
- [0166] Les teneurs en élément du groupe VIB, en élément du groupe VIII et en phosphore dans le catalyseur sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.
- [0167] Le catalyseur selon l'invention, avec ou sans le phosphore, peut avantageusement contenir en outre au moins un dopant choisi parmi le bore, le fluor et un mélange de bore et de fluor.
- [0168] Lorsque le catalyseur contient du bore ou du fluor ou un mélange de bore et de fluor, la teneur en bore ou en fluor ou en mélange des deux est de préférence comprise entre 0,1 et 10 % poids exprimé en oxyde de bore et/ou en élément fluor par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 7 % poids, et de manière très préférée comprise entre 0,2 et 5 % poids.
- [0169] Le catalyseur selon l'invention comprend un support poreux. De préférence, le support est un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.
- [0170] Lorsque le support dudit catalyseur est à base d'alumine, il contient plus de 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support et, de façon générale, il contient uniquement de l'alumine ou de la silice-alumine telle que définie ci-dessous.
- [0171] De préférence, le support comprend de l'alumine, et de préférence de l'alumine extrudée. De préférence, l'alumine est l'alumine gamma.
- [0172] Le support d'alumine présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5 $cm^3.g^{-1}$, de préférence entre 0,4 et 1,1 $cm^3.g^{-1}$. Le volume poreux total

est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans l'ouvrage Rouquerol F. ; Rouquerol J. ; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids : Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

- [0173] La surface spécifique du support d'alumine est avantageusement comprise entre 5 et 400 m².g⁻¹, de préférence entre 10 et 350 m².g⁻¹, de manière plus préférée entre 40 et 350 m².g⁻¹. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, méthode décrite dans le même ouvrage cité ci-dessus.
- [0174] Dans un autre cas préféré, le support dudit catalyseur est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support. La teneur en silice dans le support est d'au plus 50% poids par rapport au poids total du support, le plus souvent inférieure ou égale à 45% poids, de préférence inférieure ou égale à 40%.
- [0175] Les sources de silicium sont bien connues de l'Homme du métier. On peut citer à titre d'exemple l'acide silicique, la silice sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (sol de silice), le tétraéthylorthosilicate Si(OEt)₄.
- [0176] Lorsque le support dudit catalyseur est à base de silice, il contient plus de 50 % poids de silice par rapport au poids total du support et, de façon générale, il contient uniquement de la silice.
- [0177] Selon une variante particulièrement préférée, le support poreux est constitué d'alumine, de silice ou de silice-alumine.
- [0178] Le support peut aussi avantageusement contenir en outre de 0,1 à 70% poids de zéolithe par rapport au poids total du support. Dans ce cas, toutes les sources de zéolithe et toutes les méthodes de préparations associées connues de l'Homme du métier peuvent être incorporées. De préférence, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU et BEA, telle que la zéolithe Y et/ou bêta, et de manière particulièrement préférée telle que la zéolithe USY et/ou bêta.
- [0179] Le catalyseur se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés (par exemple trilobes ou quadrilobes), de pastilles ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage.
- [0180] Procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage
- [0181] Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur préparé par le procédé de sulfuration selon l'invention dans des procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.
- [0182] Le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées peut

être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant.

- [0183] Le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées est effectué en présence du catalyseur préparé par le procédé de sulfuration selon l'invention. Il peut également être effectué en présence d'un mélange du catalyseur préparé par le procédé de sulfuration selon l'invention et d'un catalyseur préparé par un autre procédé de sulfuration, et ceci que ce soit un catalyseur frais, régénéré ou au moins partiellement usé.
- [0184] Le catalyseur préparé selon le procédé de sulfuration selon l'invention est avantageusement utilisé pour les réactions d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel, éventuellement en mélanges ou encore à partir d'une coupe hydrocarbonée issue de la biomasse et plus particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodézazotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodémétallation ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.
- [0185] Ce catalyseur peut aussi avantageusement être utilisé lors du prétraitement des charges de craquage catalytique ou d'hydrocraquage, ou l'hydrodésulfuration des résidus ou l'hydrodésulfuration poussée des gazoles (ULSD Ultra Low Sulfur Diesel selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0186] Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou plus généralement des charges issues de la biomasse telles que des huiles végétales, prises seules ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessus, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent également des métaux.
- [0187] Les conditions opératoires utilisées dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont généralement les suivantes : le température est avantageusement comprise entre 180 et 450°C, et de préférence entre 250 et 440°C, la pression est avantageusement comprise entre 0,5 et 30 MPa, et de préférence entre 1 et 18 MPa, la vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹, et le rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est avanta-

geusement compris entre 50 à 5000 L/L et de préférence 80 à 2000 L/L.

- [0188] Selon un premier mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement est un procédé d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration (HDS) d'une coupe gazole réalisé en présence d'au moins un catalyseur préparé selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement vise à éliminer les composés soufrés présents dans ladite coupe gazole de façon à atteindre les normes environnementales en vigueur, à savoir une teneur en soufre autorisée jusqu'à 10 ppm. Il permet aussi de réduire les teneurs en aromatiques et en azote de la coupe gazole à hydrotraiter.
- [0189] Ladite coupe gazole à hydrotraiter contient de 0,02 à 5,0 % poids de soufre. Elle est avantageusement issue de la distillation directe (ou gazole straight run selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges plus lourdes et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite coupe gazole présente préférentiellement au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique.
- [0190] Le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole selon l'invention est mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre 200°C et 400°C, préférentiellement entre 300°C et 380°C, une pression totale comprise entre 2 MPa et 10 MPa et plus préférentiellement entre 3 MPa et 8 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, compris entre 100 et 600 L/L et plus préférentiellement entre 200 et 400 L/L et une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 0,5 et 10 h⁻¹, préférentiellement entre 0,7 et 8 h⁻¹. La VVH correspond à l'inverse du temps de contact exprimée en heure et est définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans l'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement selon l'invention. L'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole selon l'invention est préférentiellement opérée en lit fixe, en lit mobile ou en lit bouillonnant, de préférence en lit fixe.
- [0191] Selon un second mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration, hydrodézazotation, hydrogénation des aromatiques) et/ou d'hydrocraquage d'une coupe de distillat sous vide réalisé en présence d'au moins un catalyseur préparé selon le procédé de sulfuration selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement et/ou

d'hydrocraquage, autrement appelé procédé de prétraitement d'hydrocraquage ou d'hydrocraquage vise selon les cas à éliminer les composés soufrés, azotés ou aromatiques présents dans ladite coupe distillat de façon à effectuer un prétraitement avant conversion dans des procédés de craquage catalytique ou d'hydroconversion, ou à hydrocraquer la coupe distillat qui aurait éventuellement été prétraitée auparavant si besoin.

[0192] Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide décrits ci-dessus. Généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C à pression atmosphérique. La charge peut être par exemple des distillats sous vide ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée ou des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch ou encore tout mélange des charges précédemment citées. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C à pression atmosphérique, et mieux encore supérieur à 370°C à pression atmosphérique, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C. La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement supérieure à 200 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10 000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5,0 % poids. La charge peut éventuellement contenir des métaux (par exemple le nickel et vanadium). La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3 000 ppm poids.

[0193] Le catalyseur préparé selon le procédé de sulfuration selon l'invention est généralement mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250°C et 480°C, avantageusement comprise entre 320°C et 450°C, de préférence entre 330°C et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse volumique étant comprise entre 0,1 et 20,0 h⁻¹ et de préférence 0,1-6,0 h⁻¹, de préférence, 0,2-3,0 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, soit compris entre 80 et 5 000 L/L et le plus souvent entre 100 et 2 000 L/L. Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C à pression atmosphérique, et mieux inférieurs à 370°C à pression atmosphérique, su-

périeures à 15% et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%.

- [0194] Les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide mettant en œuvre les catalyseurs préparés selon le procédé de sulfuration selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.
- [0195] Le catalyseur préparé selon le procédé de sulfuration selon l'invention peut être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, ou encore dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydrorafinage situé en amont du catalyseur préparé selon le procédé de sulfuration selon l'invention.
- [0196] Selon un troisième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est avantageusement mis en œuvre comme prétraitement dans un procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (ou procédé FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Les conditions opératoires du prétraitement en termes de gamme de température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire sont généralement identiques à celles décrites ci-dessus pour les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide. Le procédé FCC peut être exécuté de manière classique connue des Hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. On trouvera par exemple une description sommaire du craquage catalytique dans ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 à 64.
- [0197] Selon un quatrième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration) d'une coupe d'essence en présence d'au moins un catalyseur préparé selon le procédé de sulfuration selon l'invention.
- [0198] Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, l'hydrotraitement (notamment l'hydrodésulfuration) des essences doit permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents afin de limiter la perte d'indice d'octane.
- [0199] La charge est généralement une coupe d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation compris entre 30 et 260°C. De préférence, cette coupe d'hydrocarbures est une coupe du type essence. De manière très préférée, la coupe essence est une coupe essence oléfinique issue par exemple d'une unité de craquage catalytique (Fluid

Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne).

- [0200] Le procédé d'hydrotraitement consiste à mettre en contact la coupe d'hydrocarbures avec le catalyseur préparé selon le procédé de sulfuration selon l'invention et de l'hydrogène dans les conditions suivantes: à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C, à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa, à une Vitesse Volumique Horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence comprise entre 2 et 6 h⁻¹ et à un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 600 NL/L, de préférence compris entre 200 et 400 NL/L.
- [0201] Le procédé d'hydrotraitement des essences peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant. Si le procédé est mis en œuvre au moyen d'au moins deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration.
- [0202] Les exemples qui suivent démontrent que le catalyseur obtenu selon le procédé de sulfuration incluant une étape de présulfuration (étape a) avant l'étape de sulfuration par voie hydrothermale (étape b) selon l'invention permet d'observer une activité catalytique en hydrotraitement et/ou hydrocraquage améliorée par rapport à un procédé sans étape de présulfuration.

Exemples

- [0203] Exemple 1 : Préparation du catalyseur NiMoP sur alumine C1 sans les étapes a) et b) (non-conforme à l'invention).
- [0204] Sur un support d'alumine présentant une surface BET de 230 m²/g, un volume poreux obtenu par porosimétrie au mercure de 0,78 ml/g et un diamètre moyen des pores de 11,5 nm défini comme le diamètre médian en volume par porosimétrie au mercure et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du nickel, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (24,34 g) et d'hydroxyde de nickel (5,88 g) dans 7,47 g d'une solution d'acide phosphorique à 85% dans l'eau et dilution dans l'eau pour atteindre la teneur en métaux souhaitée par imprégnation à sec. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 90°C pendant 16 heures. Le précurseur catalytique séché ainsi obtenu est noté C1. La composition finale en métaux du catalyseur C1, déterminée par fluorescence X après calcination sur un échantillon du catalyseur C1 calciné à 550°C pour analyse, est exprimée en pourcentage poids d'oxydes métalliques : MoO₃ = 9,7 ± 0,1 % poids, NiO = 1,9 ± 0,1 % poids et P₂O₅ = 1,7 ± 0,1

% poids.

[0205] Exemple 2 : Préparation du catalyseur NiMoP sur alumine C2 avec l'étape b) mais sans l'étape a) (non conforme à l'invention)

[0206] Etape b) :

[0207] 2,5 g de précurseur de catalyseur C1 décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé » sont plongés dans 80 ml d'une solution aqueuse contenant 1,1 ml d'acide chlorhydrique et présentant un pH de 1 qui est chauffée à 85°C à reflux. 7,6 g de thioacétamide sont alors ajoutés en quatre fractions identiques avec un intervalle de temps de 15 minutes. Le mélange est alors maintenu à 85°C à reflux et sous agitation pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, les extrudés sont filtrés, lavés à l'eau puis à l'éthanol avant d'être séchés à 50°C sous vide ($P = 20$ mmHg ou 0,003 MPa) pendant 30 minutes. La composition finale en métaux du catalyseur C2, déterminée par fluorescence X après calcination sur un échantillon du catalyseur C2 calciné à 550°C pour analyse, est exprimée en pourcentage poids d'oxydes métalliques : $\text{MoO}_3 = 9,1 \pm 0,1$ % poids, $\text{NiO} = 1,3 \pm 0,1$ % poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,7 \pm 0,1$ % poids.

[0208] Exemple 3 : Préparation du catalyseur NiMoP sur alumine C3 avec l'étape a) mais sans l'étape b) (non conforme à l'invention)

[0209] Etape a) :

[0210] 5,8 g de précurseur de catalyseur C1 décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé » sont imprégnés à sec à température ambiante avec une solution aqueuse contenant 0,79 g de thioacétamide et dont le volume est égal au volume poreux du précurseur de catalyseur C1. Les quantités engagées sont telles que la quantité de thioacétamide est de 2 moles par mole de molybdène. Les extrudés sont séchés à 50°C sous vide ($P = 20$ mmHg ou 0,003 MPa) pendant 30 minutes. La composition finale en métaux du catalyseur C3, déterminée par fluorescence X après calcination sur un échantillon du catalyseur C3 calciné à 550°C pour analyse, est exprimée en pourcentage poids d'oxydes métalliques : $\text{MoO}_3 = 9,7 \pm 0,1$ % poids, $\text{NiO} = 1,9 \pm 0,1$ % poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,7 \pm 0,1$ % poids.

[0211] Exemple 4 : Préparation du catalyseur NiMoP sur alumine C4 avec les étapes a) et b) selon l'invention (conforme à l'invention).

[0212] Etape a) :

[0213] 5,8 g de précurseur de catalyseur C1 décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé » sont imprégnés à sec à température ambiante avec une solution aqueuse contenant 0,79 g de thioacétamide et dont le volume est égal au volume poreux du précurseur de catalyseur C1. Les quantités engagées sont telles que la quantité de thioacétamide est de 2 moles par mole de molybdène. Les extrudés sont séchés à 50°C sous vide ($P = 20$ mmHg ou 0,003 MPa) pendant 30 minutes.

[0214] Etape b) :

[0215] 2,5 g d'extrudés issus de l'étape a) sont plongés dans 80 ml d'une solution aqueuse contenant 1,1 ml d'acide chlorhydrique et présentant un pH de 1 qui est chauffée à 85°C à reflux. 7,6 g de thioacétamide sont alors ajoutés en quatre fractions identiques avec un intervalle de temps de 15 minutes. Le mélange est alors maintenu à 85°C à reflux et sous agitation pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, les extrudés sont filtrés, lavés à l'eau puis à l'éthanol avant d'être séchés à 50°C sous vide ($P = 20 \text{ mmHg}$ ou $0,003 \text{ MPa}$) pendant 30 minutes. La composition finale en métaux du catalyseur C4, déterminée par fluorescence X après calcination sur un échantillon du catalyseur C4 calciné à 550°C pour analyse, est exprimée en pourcentage poids d'oxydes métalliques : $\text{MoO}_3 = 9,7 \pm 0,1 \%$ poids, $\text{NiO} = 1,9 \pm 0,1 \%$ poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,7 \pm 0,1 \%$ poids.

[0216] Exemple 5 : Evaluation en hydrogénation du toluène des catalyseurs C1, C2 et C3 (non conformes à l'invention) et C4 (conforme à l'invention).

[0217] L'activité hydrogénante (HYD) des catalyseurs sulfurés est évaluée en présence d' H_2 S et sous pression d'hydrogène.

[0218] La même charge est utilisée pour l'étape d'activation du catalyseur pour l'évaluation de l'activité catalytique :

- Toluène 20 % poids,
- Cyclohexane 74,12 % poids,
- DMDS (DiMéthylDiSulfure) 5,88 % poids (3,8% poids en S),

[0219] Le DMDS se décompose à partir de 180°C pour former H_2S et permettre ainsi la sulfuration de C1 et C3 (non conformes à l'invention). Le DMDS n'est pas nécessaire pour les catalyseurs C2 (non conforme à l'invention) et C4 (conforme à l'invention). Cependant, le DMDS est maintenu dans tous les cas car les conditions du test catalytique doivent être les mêmes pour tous les catalyseurs pour permettre leur comparaison.

[0220] Les conditions d'activation sont les suivantes :

[0221] Le lit catalytique est traversé par la charge à VVH 4 h^{-1} sous un débit d'hydrogène tel que le rapport des débits volumiques H_2 /charge vaut 450 NL/L à 6 MPa (60 bars) à une température suivant une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 350°C, la température étant maintenue à 350°C pendant 5 heures.

[0222] Les conditions opératoires pour évaluer l'activité catalytique en hydrogénation du toluène sont les suivantes :

[0223] Le lit catalytique est traversé par la charge à VVH 2 h^{-1} sous un débit d'hydrogène tel que le rapport des débits volumiques H_2 /charge vaut 450 NL/L à 6 MPa (60 bar) à 350°C.

[0224] Les activités volumiques relatives reportées sont calculées sur la base d'un ordre

global de 1 pour tous les catalyseurs.

[0225] Le pourcentage de conversion du toluène (% $HYD_{\text{toluène}}$) est calculé à partir du dosage du toluène résiduel déterminé par analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et l'activité hydrogénante (AH) correspond à la constante cinétique considérée d'ordre 1 exprimée en h^{-1} :

[0226] [Math.3]

$$AH_{\text{comp.1}} = \ln \frac{100}{(100 - \%HYD_{\text{toluène}})} \times VVH$$

[0227] Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont comparées au catalyseur C1 (non conforme à l'invention) dans le tableau 1 en utilisant la formule suivante :

[0228] [Math.4]

$$\text{Activité} = \frac{AH}{AH_{C1}} \times 100$$

[0229] Le Tableau 1 montre clairement le gain sur l'effet catalytique apporté par la combinaison des étapes a) et b) selon l'invention puisque le catalyseur C4 présente un gain d'activité d'hydrogénation du toluène de 40% par rapport au catalyseur C1 n'ayant pas subi les étapes a) et b). Par ailleurs l'exemple C2 montre clairement les inconvénients de l'étape b) sans l'étape a) préalable puisqu'il y a alors une perte significative de nickel, une légère perte de molybdène et une activité catalytique sensiblement plus faible que le catalyseur C4 selon l'invention. Quant à la performance du catalyseur C3, elle est équivalente à celle du catalyseur C1 de référence. Cela montre clairement que l'étape a) sans l'étape b) ne permet pas d'augmenter la performance.

[0230] [Tableaux1]

Catalyseur (<u>comparatif</u> ou selon l' <u>inv</u> ention)	Etapes de préparation du catalyseur	Activité hy- drogénante
C1 (comp)	néant	100
C2 (comp)	Etape b)	112
C3 (comp)	Etape a)	101
C4 (inv)	Etapes a) et b)	140

[0231] Tableau 1 : Activité relative à iso-volume en hydrogénation des catalyseurs C1, C2 et C3 (non conformes à l'invention) et C4 (conforme à l'invention)

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de sulfuration d'un catalyseur comprenant un support poreux, au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII, ledit catalyseur ne contenant pas de composé organique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) une étape de présulfuration comprenant :
 - a1) une étape d'imprégnation à sec à une température inférieure à 50°C dudit catalyseur dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un agent sulfurant,
 - a2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C du catalyseur obtenu à l'étape a1) pour former un catalyseur présulfuré,
 - b) puis une étape de sulfuration comprenant :
 - b1) une étape d'imprégnation en excès à une température comprise entre 50 et inférieure à 200°C dudit catalyseur présulfuré dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation acide comprenant un agent sulfurant,
 - b2) une étape de séchage à une température inférieure à 200°C du catalyseur obtenu à l'étape b1) pour former un catalyseur sulfuré.
- [Revendication 2] Procédé de sulfuration selon la revendication 1, dans lequel la quantité d'agent sulfurant ajoutée dans la solution d'imprégnation de l'étape a1) est telle que le ratio molaire S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est comprise entre 0,1 et 10.
- [Revendication 3] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a1) est effectuée à température ambiante.
- [Revendication 4] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'agent sulfurant des étapes a1) et b1) est choisi parmi le thioacétamide, l'acide thioacétique et la thiourée.
- [Revendication 5] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la quantité totale d'agent sulfurant ajoutée dans la solution d'imprégnation b1) est telle que le ratio S/(éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII) est compris entre 1 et 200.
- [Revendication 6] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution d'imprégnation acide de l'étape b1) a un pH compris entre 0,5 et 7.
- [Revendication 7] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'acide de la solution d'imprégnation acide de l'étape b1) est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide brom-

- hydrique, l'acide sulfamique et l'acide tétrafluoroborique.
- [Revendication 8] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, lequel comprend en outre une étape d'activation c) dans laquelle on met en contact ledit catalyseur sulfuré obtenu à l'étape b) avec un flux gazeux inerte à une température comprise entre 200 et 450°C ou avec un flux gazeux réducteur à une température comprise entre 50 et 450°C.
- [Revendication 9] Procédé de sulfuration selon la revendication précédente, dans lequel l'étape d'activation c) est effectuée sans addition d'agent sulfurant.
- [Revendication 10] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur et la teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 11] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'élément du groupe VIB est choisi parmi le molybdène et le tungstène, et l'élément du groupe VIII est choisi parmi le cobalt et le nickel.
- [Revendication 12] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 13] Procédé de sulfuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support poreux est un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.
- [Revendication 14] Catalyseur obtenu selon le procédé de sulfuration selon l'une des revendications 1 à 13.
- [Revendication 15] Utilisation du catalyseur préparé selon l'une des revendications 1 à 13 dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement
 national

 FA 891132
 FR 2103324

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CN 110 479 313 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 22 novembre 2019 (2019-11-22) * alinéas [0100] - [0102] * -----	1-15	B01J37/20 B01J23/882 B01J23/888
A	CN 107 970 956 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 16 juin 2020 (2020-06-16) * revendications 1, 17 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 décembre 2021		Campbell, Paul	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2103324 FA 891132**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-12-2021**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 110479313	A	22-11-2019	AUCUN	

CN 107970956	B	16-06-2020	AUCUN	
