



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : B01J 37/20	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 88/ 05338 (43) Date de publication internationale: 28 juillet 1988 (28.07.88)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR88/00028 (22) Date de dépôt international: 19 janvier 1988 (19.01.88) (31) Numéro de la demande prioritaire: 87/00585 (32) Date de priorité: 20 janvier 1987 (20.01.87) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION) [FR/FR]; ELF FRANCE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : GUEGUEN, Claude [FR/FR]; 9, rue de Chapoly, F-69540 Irigny (FR). GUESNET, Patrice [FR/FR]; Résidence Eden Parc, 4, rue Ramon-de-Carbonnières, F-64000 Pau (FR). JACQUEZ, Henri [FR/FR]; Os-Marsillon, F-64150 Mourenx (FR). SAVIN, Gérard [FR/FR]; 3, rue des Gaves, F-64121 Serres-Castet (FR).		(74) Mandataire: SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE; Département Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-la-Défense Cédex 45 (FR). (81) Etats désignés: BE (brevet européen), DE (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, NL (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: SULFURATION OF HYDROREFINING CATALYSTS (54) Titre: SULFURATION DE CATALYSEURS D'HYDRORAFFINAGE (57) Abstract Process for sulfuration of hydrorefining catalysts characterized in that the sulfurizing agent is at least one organic polysulfur having the general formula $R - S_n - R'$, wherein R and R', identical or different, represent a linear or branched alkyl radical saturated or unsaturated in C_1 to C_4 and n is comprised between 3 and 10. This process makes it possible to obtain an efficient sulfuration at temperatures which are not very high. (57) Abrégé Procédé de sulfuration de catalyseurs d'hydroraffinage caractérisé en ce que l'agent sulfurant est au moins un polysulfure organique de formule générale $R - S_n - R'$, où R et R' identiques ou différents représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié saturé ou insaturé en C_1 à C_4 et n est compris entre 3 et 10. Ce procédé permet une sulfuration efficace à des températures peu élevées.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

SULFURATION DE CATALYSEURS D'HYDRORAFFINAGE

Cette invention concerne un procédé de sulfuration de catalyseurs d'hydrorafinage.

Nous utilisons le terme hydrorafinage pour désigner les opérations de raffinage consistant à traiter
5 une charge hydrocarbonée à température élevée et sous forte pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié.

Parmi les opérations d'hydrorafinage, l'hydrotraitement permet de débarasser la charge hydrocarbonée d'une partie de son contenu en soufre
10 organique, en azote organique, en oxygène et parfois en métaux.

Les unités d'hydrocraquage permettent également d'hydrogéner partiellement certaines molécules insaturées et de réduire la masse moléculaire moyenne de la charge à
15 traiter par rupture de liaisons carbone-carbone.

Ces opérations d'hydrorafinage sont réalisées sur des catalyseurs composés de sulfures métalliques déposés sur un support poreux.

Les supports poreux sont en général choisis parmi
20 les oxydes d'aluminium et/ou de silicium. Le support le plus couramment employé est l'alumine gamma.

Parmi les sulfures métalliques on choisit de préférence les sulfures des métaux des groupes VI B et VIII de la classification périodique des éléments, tels que le
25 molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt.

Les sulfures de ces métaux sont instables et se décomposent en présence d'air. Les métaux sont donc introduits dans le catalyseur sous forme de leurs oxydes et sont transformés en sulfures dans le réacteur.

Cette opération appelée sulfuration ou bien
30 pré-sulfuration doit être répétée à chaque fois que le catalyseur est régénéré.

Pour la sulfuration du catalyseur on peut utiliser l'hydrogène sulfuré, les composés soufrés présents dans la
35 charge hydrocarbonée traitée sur le catalyseur ou bien des additifs renfermant du soufre.

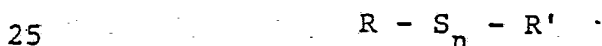
Parmi les additifs soufrés on utilise le plus couramment le dimethyldisulfure (DMDS). Cependant, la sulfuration par le DMDS nécessite des températures relativement élevées et se déroule par plusieurs étapes de températures croissantes.

Ainsi une sulfuration par le DMDS à 220-280°C se révèle insuffisante pour obtenir des catalyseurs suffisamment actifs. Un bon taux de sulfuration n'est obtenu que dans une deuxième étape de sulfuration à une température autour de 300-360°C.

La sulfuration par le DMDS conduit également à un dépôt de coke assez important. Ces dépôts de coke contribuent largement au vieillissement et la désactivation du catalyseur.

Nous avons trouvé maintenant un procédé de sulfuration de catalyseurs, qui permet une sulfuration efficace et homogène à des températures moins élevées et avec un taux de coke réduit.

Notre procédé de sulfuration d'un catalyseur, renfermant au moins un métal actif sous forme d'oxyde déposé sur un support poreux, par passage simultané d'hydrogène et d'une charge hydrocarbonée contenant un agent sulfurant est caractérisé en ce que l'agent sulfurant est au moins un polysulfure organique de formule générale



ou R et R' identiques ou différents représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié saturé ou insaturé en C₁ à C₄ et n est compris entre 3 et 10.

La nature du métal actif varie très largement en fonction de l'opération d'hydrorafinage envisagée. On utilise en général des mélanges de métaux des groupes VI B et VIII de la classification périodique des éléments. Parmi les métaux du groupe VI B on peut mentionner le molybdène et le tungstène, parmi les métaux du groupe VIII le fer, le cobalt et le nickel. Parfois on utilise aussi les métaux nobles du groupe VIII tels que le rhodium, le platine et le palladium. Tous ces métaux peuvent être utilisés en mélange avec des métaux du groupe des lanthanides tels que le lanthane, le cerium ou le neodyme.

Les catalyseurs les plus courants renferment deux de ces métaux. Parfois on utilise des catalyseurs ternaires, renfermant trois métaux, comme par exemple des catalyseurs au fer-cobalt-molybdène ou bien nickel-cobalt-molybdène.

5 La teneur en métaux des catalyseurs est comprise entre environ 0,1 et 15 % poids.

Les métaux sont déposés sur un support poreux choisi en général parmi l'alumine, la silice, la silice-alumine, les zéolithes, les argiles ou leurs
10 mélanges.

Ce procédé de sulfuration peut être mis en oeuvre avant toute opération de raffinage nécessitant la présence d'un catalyseur métallique sous forme de sulfures. Il en résulte que les charges hydrocarbonées sont très variées et
15 vont du pétrole brut à des fractions de pétrole, comme les essences, les distillats moyens ou lourds et les résidus des traitements thermiques ou catalytiques.

Les polysulfures utilisés sont souvent les mélanges de sulfures de rang différent, ou n représente une
20 valeur moyenne.

Parmi les polysulfures on peut choisir par exemple le diméthyltrisulfure, le diéthyltrisulfure, les mélanges de diméthylpolysulfures renfermant en moyenne quatre atomes de soufre, les mélanges de diéthylpolysulfures renfermant en
25 moyenne quatre atomes de soufre ou les diterbutylpolysulfures renfermant en moyenne cinq atomes de soufre par molécule.

Le diméthyltrisulfure est l'impureté principale du dimethyldisulfure ou DMDS commercial. Il peut être préparé
30 par distillation de ce dernier. Le trisulfure est obtenu avec une pureté dépassant 98 %.

De la même manière le diethyldisulfure préparé par oxydation de l'éthylmercaptan par le soufre renferme du diéthyltrisulfure que l'on sépare par distillation avec une
35 pureté dépassant 98 %.

Les polysulfures peuvent être préparés par réaction des mercaptans ou des dialkyldisulfures avec du soufre solide en présence d'un catalyseur basique tel que les alkylamines par exemple la triéthylamine.

En réalité on obtient des mélanges de polysulfures dont le rang moyen dépend de la quantité de soufre mise en oeuvre.

Il peut être économiquement intéressant d'utiliser les polysulfures obtenus par sulfuration des mélanges de mercaptans des résidus des unités MEROX. Dans les unités MEROX les mercaptans des charges hydrocarbonées sont extraits à l'aide de solutions aqueuses alcalines en présence d'un catalyseur spécial. Les résidus des unités MEROX sont des mélanges de disulfures de dialkyle symétriques et asymétriques. Des polysulfures renfermant en moyenne trois, quatre, cinq ou plus d'atomes de soufre peuvent être obtenus par addition de soufre à froid en présence d'un catalyseur basique.

Les polysulfures utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent renfermer un certain pourcentage, même autour de 20 % de disulfures à condition que leur rang moyen soit égal ou supérieur à 3.

La sulfuration du catalyseur selon l'invention est effectuée en général par passage simultané sur le catalyseur d'hydrogène et de la charge hydrocarbonée renfermant 0,1 à 10 % poids et de préférence 0,5 à 5 %, exprimé en soufre de composés soufrés.

La pression est en général comprise entre 1 et 300 bars et de préférence entre 15 et 150 bars. La vitesse spatiale exprimée en m^3 de charge liquide injectée par m^3 de catalyseur et d'heure (VVH) est comprise entre 0,1 et 15 et de préférence entre 0,5 et 3.

On utilise un débit de 100 à 3000 l normal d'hydrogène par l normal de gaz.

La température de la réaction est atteinte par paliers. La température de sulfuration dépend de la nature du catalyseur, surtout du métal déposé sur le support poreux. Pour un catalyseur identique l'utilisation des polysulfures selon l'invention, permet de sulfurer à des températures plus basses qu'en utilisant le DMDS.

Pour obtenir une sulfuration complète avec le DMDS on doit procéder par étapes, en faisant suivre une première étape de sulfuration autour de 220-280°C par une deuxième étape où la température atteint 300 à 360°C. Avec nos polysulfures le premier palier la réaction de sulfuration démarre vers 150°C et elle est pratiquement complète vers 250°C.

Un catalyseur sulfuré à 250°C par le DMDS peut contenir 4,4 % poids de soufre. A titre d'exemple en cas de sulfuration avec nos polysulfures le même catalyseur sulfuré à 250°C renferme 5,6 % de soufre.

En effectuant la sulfuration à des températures plus basses notamment à des températures au dessous de 250°C on évite la réduction des oxydes métalliques en présence d'hydrogrène en espèces réduites (O. WEISSER et S. LANDA dans Sulfide catalysts their properties and applications (Pergamon Press, 1973)). Or la sulfuration des espèces réduites est très difficile sinon impossible. Ainsi en effectuant la sulfuration à des températures plus basses, on obtient un catalyseur de meilleure qualité.

Enfin, en comparant le taux de coke d'un catalyseur sulfuré avec le DMDS et avec nos polysulfures, on constate un taux de coke bien plus faible dans notre cas. Comme le cokage constitue un des phénomènes les plus importants du vieillissement du catalyseur il est très avantageux de limiter la formation de coke lors de la sulfuration.

Les performances des catalyseurs sulfurés avec nos polysulfures ont été comparées à celles d'un catalyseur sulfuré par la charge ou avec du DMDS, en hydrodésulfuration, hydrodesazotation et pour l'amélioration de la densité de la charge. Les résultats à isotempératures sont supérieurs en cas d'utilisation de polysulfures.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

PREPARATION DES POLYSULFURES :

Diméthyltrisulfure : (DMTS)

Le diméthyltrisulfure est l'impureté principale du DMDS commercial et a été préparé par distillation de ce dernier. Le trisulfure obtenu a une pureté de 98 %.

Diéthyltrisulfure : (DETS)

Le diéthyltrisulfure préparé par oxydation de l'éthyl mercaptan par le soufre renferme du trisulfure que l'on sépare par distillation. Le trisulfure utilisé avait une pureté de 98 %.

Diméthyltétrasulfure : (DMTES)

Ce mélange a été préparé par réaction, à froid, du DMDS sur du soufre solide, en présence d'un catalyseur basique. Sa formule brute est $\text{CH}_3 \text{S}_4 \text{CH}_3$. En fait il s'agit d'un mélange de polysulfures renfermant plus de 80 % de polysulfures de rang ≥ 3 . Le même produit peut être préparé par réaction du méthyl mercaptan avec un large excès de soufre.

Diéthyltétrasulfure : (DETES)

Ce mélange a été préparée par réaction, à froid, de diéthyltrisulfure sur du soufre solide en présence d'un catalyseur basique. Sa formule brute est $\text{C}_2\text{H}_5 \text{S}_4 \text{C}_2\text{H}_5$. En fait il s'agit d'un mélange de polysulfures de rang ≥ 2 renfermant plus de 80 % de polysulfures de rang ≥ 3 .

Le même produit peut être préparé par réaction directe de l'éthyl mercaptan sur le soufre.

Ditertiobutylpentasulfure : (DTBPS)

Ce mélange a été préparé par oxydation à chaud du tertiobutyl mercaptan par le soufre en présence d'un catalyseur basique. Ce mélange de formule brute $\text{ter-C}_4\text{H}_{10}\text{S}_5$ renferme plus de 85 % de polysulfures $\text{ter-C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$ de rang ≥ 3 .

Par cette méthode, des mélanges de polysulfures de rang moyen 3 ou 4 peuvent également être obtenus.

MEROX polysulfurés :

Les résidus d'unités MEROX sont des mélanges de disulfures de dialcyle symétriques et dissymétriques.

Le résidu MEROX testé renfermait :

70 % DMDS

20 % Methylethyldisulfure

10 % Diéthylldisulfure

5 Il a été sulfuré par addition de soufre à froid en présence d'un catalyseur basique.

Le mélange obtenu renferme des polysulfures. Sa composition moyenne est de :

70 % $\text{CH}_3 \text{S}_4 \text{CH}_3$

10 20 % $\text{CH}_3 \text{S}_4 \text{C}_2\text{H}_5$

10 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_4 \text{C}_2\text{H}_5$

Il s'agit en fait d'un mélange de polysulfures de rang en soufre supérieur à 2, 80 % des polysulfures étant de rang ≥ 3

15 Le même mélange peut être obtenu directement par réaction d'un mélange méthyl et ethyl mercaptan sur du soufre en quantité déterminée.

EXEMPLE 2

SULFURATION DE CATALYSEUR

Les tests ont été effectués sur 2 catalyseurs

20 1) CoMo Renfermant 3,2 % d'oxyde de cobalt et 14,4 % d'oxyde de molybdène sur alumine extrudée :

Volume de Pore 0,48g/cm³

Densité 0,67g/cm³

Surface spécifique 210m²/g

25 2) NiMo Renfermant 3 % d'oxyde de nickel 14 % oxyde de molybdène et 0,1 % Na₂O sur aluminé extrudée.

Volume de Pore 0,38g/cm³

Densité 0,71g/cm³

Surface spécifique 200m²/g

30 Description de l'appareillage de laboratoire

- Un tube de quartz (diamètre 8mm) est placé dans un four tubulaire.

- Une pompe injecte continuellement l'agent de sulfuration à l'intérieur du tube de quartz à raison de 250 à 400mg de soufre contenu par heure.

35 - Le tube de quartz est continuellement balayé par un courant d'hydrogène de débit 16 l/h

- Au centre du tube de quartz sont placés deux grammes de catalyseur CoMo ou NiMo.

Le catalyseur après sulfuration est analysé (mesure du soufre contenu par micro analyse)

- L'hydrogène chargé en agent de sulfuration est continuellement analysé à la sortie du lit catalytique, par chromatographie en phase gazeuse (détecteur : catharomètre) ce qui permet de déterminer le taux de décomposition de l'agent de sulfuration à chaque instant.

- Chaque essai de présulfuration de durée égale à 7 heures s'effectue en isotherme (1 palier unique de présulfuration).

Essais N°1

- Catalyseur testé : CoMo

- Agents de sulfuration testés : le diméthylsulfure (DMS), le dimethyldisulfure (DMDS), le diméthyltrisulfure (DMTS), le diéthyltrisulfure (DETS), un diméthyltetrasulfure moyen obtenu par sulfuration directe du DMDS (DMTES), un diéthyltetrasulfure moyen obtenu par sulfuration directe du DEDS (DETES), un diterbutylpentasulfure moyen (DTBPS) obtenu par sulfuration directe du terbutyl mercaptan et un MEROX polysulfuré comme décrit précédemment (MERS 4). Ils ont été séparément utilisés pour sulfurer le catalyseur CoMo à diverses températures (150 à 350°C).

- Chaque catalyseur obtenu après présulfuration par un agent de présulfuration donné à une température donnée a été analysé.

- Après 5 heures de présulfuration isotherme, le taux de décomposition de chaque produit de présulfuration a été déterminé à chaque température de présulfuration. Ce taux a été exprimé en "taux de soufre actif de l'agent de présulfuration" (S)

$$S = 100 \frac{S_1}{S_2} \%$$

S_1 = Teneur en H_2S libéré

S_2 = teneur en H_2S libérable si tout le produit avait été décomposé

TABLEAU 1
TAUX DE SOUFRE ACTIF(S)

		TEMPERATURE DE PRESULFURATION								
		:								
5	AGENT DE :									
	PRESULFU-	:	125°C	150	175	200	225	250	300	350
	RATION	:								
		:								
10	DMS	:	0	0	0	0	0	3	82	96
	DMDS	:	0	0	0	0	16	31	90	100
	DMTS	:	0	0	2	7	48	75	98	100
	DETS	:	0	1	13	39	72	87	100	100
	DMTES	:	0	2	18	45	85	91	100	100
15	DETES	:	0	5	26	57	90	98	100	100
	DTBPS	:	0	5	25	54	87	96	100	100
	MERS 4	:	0	1	10	46	85	91	100	100

20 TABLEAU 2
POURCENTAGES DE SOUFRE FIXES SUR LE CATALYSEUR APRES
CHAQUE PRESULFURATION ISOTHERME.

		TEMPERATURE DE PRESULFURATION (°C)							
25	AGENT DE PRESULFU RATION	: 125	150	175	200	285	250	300°C	350°C
30	DMS	: 0	0	0	0	0,4	1,9	4,6	5,6
	DMDS	: 0	0	0,6	1,7	3,3	4,4	5,2	5,6
	DMTS	: 0,4	1,9	4,2	5	5,2	5,6	5,6	5,6
	DETS	: 0,6	2,4	4,7	5,3	5,5	5,6	5,6	5,6
	DMTES	: 1,4	3,2	4,9	5,4	5,6	5,6	5,6	5,6
35	DETES	: 2,2	3,8	5,0	5,5	5,6	5,6	5,6	5,6
	DTBPS	: 1,9	3,7	5,0	5,5	5,6	5,6	5,6	5,6
	MERS 4	: 1,0	3,1	4,9	5,4	5,6	5,6	5,6	5,6

10

Les polysulfures et mélanges de polysulfures sont beaucoup plus actifs, à température donnée que le DMDS et le DMS. Cette meilleure activité de l'agent de sulfuration s'accompagne d'une meilleure sulfuration du catalyseur à basse température (taux de soufre plus élevé)

5

Essais N°2

Un catalyseur NiMo a été testé dans des conditions identiques à l'essai n° 1.

TABLEAU 3

TAUX DE SOUFRE ACTIF (S)

10

TEMPERATURE DE PRESULFURATION

15

AGENT	125	150	175	200°C	225°C	250°C	275	300°C	350°C
DMS	0	0	0	0	0	0	10	80	100
DMDS	0	0	0	0	6	17	63	90	100
DMTS	0	0	0	2	20	38	75	96	100
DETS	0	0	4	20	59	80	92	98	100
DMTES	0	0	20	45	58	65	95	99,5	100
20 DETES	0	7	20	45	85	95	99	99,8	100
DTBPS	0	7	21	47	85	95	99,5	100	100
MERS4	0	3	11	30	68	89	96	99	100

25

30

35

TABLEAU 4

POURCENTAGES DE SOUFRE FIXES SUR LE CATALYSEURS APRES
CHAQUE PRESULFURATION ISOTHERME

5	TEMPERATURE DE PRESULFURATION								
	AGENT								
10	DE								
	PRESUL- FURATION	125	150	175	200°C	225°C	250C°	300°C	350C°
15	DMS	0	0	0	0	0,8	3,1	4,4	5
	DMDS	0	0,1	0,7	1,5	2,4	3,4	4,6	5
	DMTS	0	0,6	1,1	2,7	3,8	4,6	5	5
	DETS	0,2	1,5	2,2	3,6	4,5	4,9	5	5
	DMTES	1,9	3	4	4,3	4,8	5	5	5
	DETES	2,4	4,3	4,2	4,5	4,9	5	5	5
	DTBPS	2	3,3	4,2	4,5	4,9	5	5	5
	MERS 4	1,6	2,9	4,1	4,4	4,8	4,9	5	5

20 Les polysulfures et mélanges de polysulfures sont plus actifs que le DMDS et le DMS, et permettent un sulfuration à plus basse température.

EXEMPLE 3

25 SULFURATION DU CATALYSEUR EN PILOTE

Le catalyseur choisi est fabriqué par PROCATALYSE et commercialisé sous le nom de HR 306. Ce catalyseur est un catalyseur conventionnel représentatif des catalyseurs disponibles actuellement. Il comporte 2,8% poids de CoO et 14,7% poids de MoO₃ déposés sur une alumine dont la surface mesurée par BET est de 292m²/g.

Le volume de catalyseur chargé est de 400ml. Le rapport hauteur sur diamètre du lit catalytique avoisine 10. Le catalyseur est séché une nuit sous hydrogène à 150°C.

35 L'agent de sulfuration est dilué à raison de 1,5% poids de l'élément soufre dans un gazole léger exempt de composés insaturés ayant les propriétés suivantes :

densité à 15°C	= 0,8508
soufre	= 0,9 % poids
Indice brome	= 2

12

La charge est injectée en bas du réacteur à 150°C dans les conditions opératoires ci-après :

Pression : 40 bars

Vitesse spatiale : 1

5 Débit H₂/HC : 200 l/l

La température de 150°C est maintenue pendant 14 heures. Pour les autres températures, une montée en température par programmation de 20°C/h est effectuée jusqu'à la température du test et maintenu en palier pendant 12 heures.

10 L'unité est ensuite refroidie et le catalyseur déchargé sous azote.

Le tableau 5 résume le pourcentage de carbone et de soufre déposé sur un catalyseur sulfuré par le DMDS le diéthyltetrasulfure (DETES) et le diméthyltétrasilfure (DMTES).

15

TABLEAU 5

		Carbone	Soufre
	DMDS 220°C	4,15	4,32
	DETES 150°C	3,26	5,71
20	180°C	3,75	5,73
	220°C	3,65	6,68
	DMTES 150°C	3,34	5,67
	180°C	4,07	5,65
	220°C	4,13	6,55

25 L'utilisation du polysulfure permet une sulfuration plus efficace tout en diminuant la formation du coke.

EXEMPLE 4

PERFORMANCES DES CATALYSEURS SULFURES

Le catalyseur a été sulfuré dans les conditions identiques à l'exemple 3 par le :

30

DMDS (dimethyldisulfure)
DETES (diethyltetrasulfure)
DMTES (dimethyltetrasulfure)

35

Après sulfuration in situ du catalyseur la charge du DSV OURAL dont les caractéristiques analytiques principales sont données ci-après est injectée.

DSV OURAL		
5	Mv15	0,9275
	Mv80	0,8836
	S	2,09 %
	N _{total}	1770
	N _{basique}	520
10	Ni	0,3
	V	0,6

Les conditions opératoires de l'injection en bas du réacteur sont les suivantes :

	Vitesse spatiale	: 1
15	Pression	: 60 bars
	Couverture d'hydrogène	: 250 l/l charge

Les performances du catalyseur sont évaluées par mesure sur des effluents, du soufre, de l'azote total, de l'azote basique et de la densité.

20 Ces mesures permettent de déterminer les taux d'enlèvement de l'élément considéré. Dans le tableau 5 nous résumons les taux d'hydrodésulfuration (HDS), hydrodesazotation totale (HDN_t) et basique (HDN_b) ainsi que l'abaissement de la densité de la charge (Δd).

TABLEAU 5					
Agent	Temp.	HDS	HDN _t	HDN _b	10 ³ Δd
Sulfurant					
DMDS	340	80,5	20,3	0	20,5
DETES	340	82	21,2	13,5	21,1
30 DMTES	340	82	21	9,6	20,5

$$HD(S, N_t, N_b) = 100 \frac{(S, N_t, N_b) \text{ charge} - (S, N_t, N_b) \text{ effluent}}{(S, N_t, N_b) \text{ charge}} \%$$

Δd = densité charge - densité effluent.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de sulfuration d'un catalyseur renfermant au moins un métal actif sous forme d'oxyde déposé sur un support poreux, par passage simultané d'hydrogène et d'une charge hydrocarbonée contenant un agent sulfurant caractérisé en ce que l'agent sulfurant est au moins un polysulfure organique de formule générale
- $$R - S_n - R'$$
- ou R et R' identiques ou différents représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁ à C₄ et n est compris entre 3 et 10.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que n représente une valeur moyenne comprise entre 3 et 5.
- 3 - Procédé selon les revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le polysulfure est le diméthyltrisulfure, le diéthyltrisulfure, les mélanges de diméthylpolysulfures renfermant en moyenne quatre atomes de soufre, les mélanges de diéthylpolysulfures renfermant en moyenne quatre atomes de soufre ou les mélanges de diterbutylpolysulfures renfermant en moyenne cinq atomes de soufre par molécule.
- 4 - Procédé selon les revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que les polysulfures sont des mélanges provenant de la sulfuration de résidus d'unités MEROX.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la charge hydrocarbonée renferme 0,1 à 10 % poids et de préférence 0,5 à 5 % exprimé en soufre, de composés soufrés.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la température du premier palier de sulfuration est comprise entre 150 et 250°C.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'on utilise un débit de 100 à 3000 l normale d'hydrogène par l normale de gaz.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la pression est comprise entre 1 et 300 bars et de préférence entre 15 et 150 bars et

15

la vitesse spatiale exprimée en m^3 de charge liquide injectée par m^3 de catalyseur et d'heure est comprise entre 0,1 et 15 et de préférence entre 0,5 et 3.

- 5 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le métal actif est choisi parmi les métaux des groupes VI B et VIII de la classification périodique des éléments, tels que le molybdène, le tungstène, le fer, le cobalt, le nickel, le rhodium, le platine ou le palladium.
- 10 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que les métaux des groupes VI B et VIII sont utilisés en mélange avec des métaux du groupes des lanthanides tels que le lanthane, le cerium ou le néodyme.
- 15 11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la charge hydrocarbonée est du pétrole brut ou une fraction de pétrole, comme les essences, les distillats moyens ou lourds et les résidus des traitements thermiques ou catalytiques.

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 88/00028

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁴ B 01 J 37/20														
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 10px;">Int. Cl.⁴</td> <td style="padding: 10px;">B 01 J</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. ⁴	B 01 J								
Classification System	Classification Symbols													
Int. Cl. ⁴	B 01 J													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;">Category *</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 15%; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0130850 (EURECAT) 9 January 1985, see the abstract; page 6-10; claims 1-10 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2364689 (BP) 14 April 1978, see pages 2-4; claims 1-20 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">BE, A, 664677 (HOFFMANN-LA ROCHE) 30 November 1965 -----</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	EP, A, 0130850 (EURECAT) 9 January 1985, see the abstract; page 6-10; claims 1-10 --	1-11	Y	FR, A, 2364689 (BP) 14 April 1978, see pages 2-4; claims 1-20 --	1-11	A	BE, A, 664677 (HOFFMANN-LA ROCHE) 30 November 1965 -----	
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³												
Y	EP, A, 0130850 (EURECAT) 9 January 1985, see the abstract; page 6-10; claims 1-10 --	1-11												
Y	FR, A, 2364689 (BP) 14 April 1978, see pages 2-4; claims 1-20 --	1-11												
A	BE, A, 664677 (HOFFMANN-LA ROCHE) 30 November 1965 -----													
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family														
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">8 April 1988 (08.04.88)</td> <td style="padding: 5px;">4 May 1988 (04.05.88)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; text-align: center;">EUROPEAN PATENT OFFICE</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	8 April 1988 (08.04.88)	4 May 1988 (04.05.88)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	EUROPEAN PATENT OFFICE					
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report													
8 April 1988 (08.04.88)	4 May 1988 (04.05.88)													
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer													
EUROPEAN PATENT OFFICE														

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 8800028
SA 20527

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 25/04/88
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0130850	09-01-85	FR-A, B 2548205	04-01-85
		JP-A- 60051547	23-03-85
		US-A- 4530917	23-07-85
		CA-A- 1220188	07-04-87
FR-A- 2364689	14-04-78	NL-A- 7710022	20-03-78
		BE-A- 858805	16-03-78
		DE-A- 2741263	23-03-78
		GB-A- 1553616	26-09-79
BE-A- 664677	30-11-65	NL-A- 6506928	06-12-65
		DE-A, B, C 1518984	02-10-69
		US-A- 3715404	06-02-73
		GB-A- 1051003	
		FR-A- 1434062	
		CH-A- 462809	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 88/00028

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB ⁴ : B 01 J 37/20		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée *		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	B 01 J	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté *		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie *	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
Y	EP, A, 0130850 (EURECAT) 9 janvier 1985, voir le résumé; pages 6-10; revendications 1-10 --	1-11
Y	FR, A, 2364689 (BP) 14 avril 1978, voir pages 2-4; revendications 1-20 --	1-11
A	BE, A, 664677 (HOFFMANN-LA ROCHE) 30 novembre 1965 -----	
* Catégories spéciales de documents cités: ¹¹ « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée « T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention « X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive « Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. « & » document qui fait partie de la même famille de brevets.		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 avril 1988	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04.05.88	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé P.C.G. VAN DER PUTTEN	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8800028

SA 20527

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25/04/88

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0130850	09-01-85	FR-A, B 2548205	04-01-85
		JP-A- 60051547	23-03-85
		US-A- 4530917	23-07-85
		CA-A- 1220188	07-04-87
FR-A- 2364689	14-04-78	NL-A- 7710022	20-03-78
		BE-A- 858805	16-03-78
		DE-A- 2741263	23-03-78
		GB-A- 1553616	26-09-79
BE-A- 664677	30-11-65	NL-A- 6506928	06-12-65
		DE-A, B, C 1518984	02-10-69
		US-A- 3715404	06-02-73
		GB-A- 1051003	
		FR-A- 1434062	
		CH-A- 462809	