Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2160069 C 2007/07/17

(11)(21) 2 160 069

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1995/10/06

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1996/04/08

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/07/17

(30) Priorité/Priority: 1994/10/07 (FR94 12 096)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 37/20* (2006.01), *C10G 45/04* (2006.01), *B01J 37/14* (2006.01), *B01J 33/00* (2006.01)

(72) Inventeur/Inventor:
DUFRESNE, PIERRE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
EUROPEENNE DE RETRAITEMENT DE CATALYSEURS EURECAT, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PRETRAITEMENT HORS SITE D'UN CATALYSEUR DE TRAITEMENT D'HYDROCARBURES
(54) Title: PROCESS FOR OFF-SITE PRETREATMENT OF A CATALYTIC AGENT FOR HYDROCARBON UPGRADING

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un procédé comportant l'incorporation dans un catalyseur de traitement d'hydrocarbures et en partie plus ou moins grande dans la porosité de ce catalyseur d'un agent de sulfuration choisi dans le groupe constitué par exemple notamment par le soufre élémentaire et les polysulfures organiques, cette incorporation étant effectuée en présence d'un solvant qui renferme en totalité ou partie un constituant de type oléfine ou coupe oléfinique, par exemple de type huile végétale, ou un constituant similaire, le procédé comportant un traitement à l'hydrogène entre 150 et 700° C du catalyseur, puis une étape de passivation.

PRECIS DE LA DIVULGATION

L'invention concerne un procédé comportant l'incorporation dans un catalyseur de traitement d'hydrocarbures et en partie plus ou moins grande dans la porosité de ce catalyseur d'un agent de sulfuration choisi dans le groupe constitué par exemple notamment par le soufre élémentaire et les polysulfures organiques, cette incorporation étant effectuée en présence d'un solvant qui renferme en totalité ou partie un constituant de type oléfine ou coupe oléfinique, par exemple de type huile végétale, ou un constituant similaire, le procédé comportant un traitement à l'hydrogène entre 150 et 700° C du catalyseur, puis une étape de passivation.

PROCÉDÉ DE PRÉTRAITEMENT HORS SITE D'UN CATALYSEUR DE TRAITEMENT D'HYDROCARBURES

La présente invention concerne un procédé de prétraitement ou d'activation d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures incluant initialement une présulfuration hors site du catalyseur. Mais le catalyseur au lieu d'être activé directement sous hydrogène dans le réacteur de conversion d'hydrocarbures est activé ex situ (hors site) en présence d'hydrogène, puis toujours ex situ (hors site) est remis à l'air avant d'être ensuite transporté, puis chargé dans le réacteur de conversion d'hydrocarbures.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de prétraitement hors site d'un catalyseur contenant un support à base d'alumine ou d'alumine dopée et au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le molybdène, le tungstène, le cobalt et le nickel, procédé comportant:

- l'incorporation hors site dans la masse catalytique d'au moins un agent de sulfuration en présence d'au moins un solvant, ou composé similaire,
- la passivation hors site du dit catalyseur,

le procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore dans la masse catalytique une quantité de soufre correspondant à 80 à 110% de la quantité stoechiométrique nécessaire pour la présulfuration des éléments actifs du catalyseur, c'est-à-dire à l'obtention d'au moins un sulfure choisi dans le groupe constitué par MoS_2, Co_9S_8, WS_2 et Ni_3S_2 et en ce que d'une part, le catalyseur dans lequel on a incorporé un agent de sulfuration est traité par de l'hydrogène pur ou dilué de façon à ce que le catalyseur soit réduit, et d'autre part, le catalyseur réduit est passivé par balayage au catalyseur par de l'air ou par un gaz contenant de l'oxygène.

L'invention consiste donc à prétraiter un catalyseur selon un procédé hors site comportant :

- l'incorporation d'un agent de sulfuration dans une masse catalytique,
- un traitement à l'hydrogène entre 150 et 700 °C du catalyseur,
- une mise à l'air du catalyseur.

Les catalyseurs selon l'invention peuvent être par exemple constitués d'un support de type alumine ou alumine dopée (par du fluor, du chlore, du bore, du silicium) ou d'un autre support à base d'au moins un oxyde de métal ou de métalloïde (magnésie, silice, silice-alumine, silice-magnésie, argile, charbon, ou des mélanges de ces constituants) ces supports pouvant au moins en partie se présenter sous forme amorphe ou sous forme cristallisée (zéolite) et le catalyseur renfermant en outre 0,2 à 40 % d'au moins un métal actif des groupes VI, VIII ou autres choisi par exemple dans le groupe constitué, par le cobalt, le molybdène, le nickel et le tungstène. On utilise généralement un couple de deux de ces métaux, par exemple l'un des couples cobalt-molybdène, nickel-molybdène, nickel-tungstène. On peut ainsi éventuellement utiliser un métal noble du groupe VIII de la famille du platine : Pt, Pd..

Ainsi, avant d'être utilisé, le catalyseur, neuf ou régénéré, est soumis généralement dans l'art antérieur, à une sulfuration (présulfuration) effectuée dans le réacteur d'hydrotraitement. Cette sulfuration permet d'inclure dans le catalyseur, par exemple, 50 à 110 % environ des quantités stoechiométriques de soufre calculées sur les quantités de sulfures de formule, (selon les métaux présents) Co_9S_8, MoS_2, WS_2 et $Ni_3 S_2$. En effet, les phases actives de ces catalyseurs sont des sulfures mixtes alors que les catalyseurs neufs ou régénérés contiennent des oxydes.

Cette sulfuration (présulfuration) est effectuée, dans l'art antérieur, à une température voisine ou plus élevée (ainsi supérieure à 180 °C et plus particulièrement au-dessus de 250 °C) par rapport à la température réactionnelle choisie pour la réaction d'hydrodésulfuration, d'hydrocraquage, d'hydrogénation, pendant quelques heures, au moyen d'un mélange de composé sulfuré généralement dilué dans de l'hydrogène.

Actuellement, la régénération des catalyseurs se fait de plus en plus chez un spécialiste de la régénération de catalyseurs, parfois loin de l'unité industrielle. Or, il parait raisonnable de penser à

restituer au raffineur un produit prêt à l'emploi, ce qu'ont permis les procédés efficaces du brevet Européen EP-B-130 850 et EP-B-181 254 de la demanderesse dans lequel un composé sulfuré est incorporé dans la masse catalytique, lequel composé, provoque la sulfuration ou la présulfuration du catalyseur lorsque, ultérieurement, dans la zone réactionnelle (zone de traitement de la charge) ou à proximité immédiate de la zone réactionnelle, le catalyseur sera mis en contact d'hydrogène. Bien entendu, l'incorporation du dit composé sulfuré peut, si on le désire, être effectuée à proximité de l'unité industrielle ou même sur le lieu de traitement de catalyseur ; le procédé d'incorporation du dit composé sulfuré peut être effectué en hors site également sur un catalyseur neuf ou régénéré, avant sa mise en oeuvre dans l'unité industrielle.

Le raffineur, ou tout autre utilisateur active ensuite ce catalyseur dans le réacteur de conversion d'hydrocarbures en présence d'hydrogène à une température par exemple de 250 à 350 °C (pour un catalyseur de désulfuration par exemple afin de faire réagir le soufre sur les métaux contenus et démarrer aussitôt la réaction de raffinage ou de conversion d'hydrocarbures par injection de la charge à traiter.

Le présent procédé selon l'invention permet d'améliorer l'activation du catalyseur et se caractérise par un traitement en présence d'hydrogène hors site du catalyseur suivie d'une mise sous air du catalyseur afin de réaliser une passivation oxydante du catalyseur. A ce stade ensuite, le catalyseur est envoyé chez le raffineur. Ce traitement de sulfuration peut être réalisé sur catalyseur neuf ou régénéré.

L'invention concerne donc un procédé consistant :

a. à incorporer hors site dans la masse catalytique, par exemple dans sa porosité au moins un agent de sulfuration, cet agent étant un composé soufré choisi dans le groupe constitué par le soufre élémentaire, les polysulfures organiques (décrits dans EP-B 130 850 et 181 254), l'hydrogène sulfuré (H_2S), les mercaptans, le sulfure de carbone CS_2, les sulfures, les disulfures, les composés thiophéniques ou toute autre molécule contenant du soufre susceptible de se décomposer sous l'action de l'hydrogène en donnant notamment de l'hydrogène sulfuré (on choisira de préférence le soufre, les polysulfures organiques, le diméthylsulfure (DMS) et le diméthyldisulfure (DMDS). On peut employer au moins un solvant, par exemple, un white spirit ou une essence désaromatisée ou non (comme décrits dans EP-B-130 850 et 181 254) et/ou au moins tout autre solvant adéquat et en particulier au moins un constituant contenant des liaisons carbonées de type oléfiniques, par exemple un constituant tel que décrit dans EP-A-564 317 : à titre d'exemple on peut utiliser un mélange renfermant en poids 0,1 à 99,9 % d'un white spirit ou solvant équivalent et 99,9 à 0,1% d'un composé ou constituant de type oléfinique et de préférence 2 à 98 % d'un white spirit ou solvant équivalent et 2 à 98 % d'au moins le dit composé

ou constituant de type oléfinique. D'une façon générale, le dit constituant utilisé seul ou en mélange peut être un hydrocarbure ou une coupe hydrocarbonée quelconque susceptible de contenir des doubles liaisons. Ce peut être des oléfines (monoléfines, dioléfines ou polyoléfines) ou des coupes pétrolières susceptibles de contenir des oléfines, comme des coupes issues de certains procédés de raffinage pétrolier comme notamment la viscoréduction, la cokéfaction, le craquage à la vapeur. Ce constituant peut de façon préférée être aussi du type triglycéride d'acides gras insaturés comme les huiles végétales.

Lorsque le dit composé ou constituant est choisi dans les constituants des huiles végétales, il appartient notamment à la famille des triglycérides d'acides gras. Parmi les huiles, on citera notamment celles dérivées d'acides gras insaturés tels que des acides éthyléniques par exemple, les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, élaïdique (isomère géométrique de l'acide oléïque), gadoléique, érucique, des acides polyéthyléniques (acides polyéthyléniques des huiles par exemple l'acide linoléique, l'acide linolénique), ces huiles peuvent aussi contenir des acides gras saturés comme par exemple les acides butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique. Ainsi le constituant entrant dans la formulation du mélange (mélange-solvant) peut être à base d'ester d'acide gras lesquels acides contiennent 6 à 24 atomes de carbone et une, deux ou trois liaisons de type oléfinique ou est à base des huiles de colza, d'arachide, de soja, de maïs, de tournesol, de carthame, de palme, de lin, ou de graisses animales de suif ou de saindoux. Comme indiqué ci-dessus, les huiles préférées sont les huiles de colza, d'arachide, de soja, de maïs, de tournesol, de carthame, de palme, de lin.

L'introduction de l'agent de sulfuration est faite dans des gammes de température comprises par exemple entre 0 et 200 °C. (voire 30 - 200° C).

L'agent de sulfuration est donc introduit dans la masse catalytique, en fonction des températures choisies indiquées ci-dessus, soit par fusion et/ou sublimation, soit par dissolution, soit encore sous forme d'une suspension, soit par passage de l'agent de sulfuration en phase gazeuse, ou partiellement selon l'une des techniques et partiellement selon une autre des techniques indiquées ci-dessus. Il peut être introduit en absence de solvant ou autre additif.

b. En effectuant éventuellement un traitement thermique en l'absence d'hydrogène du catalyseur ex situ (hors site) à une température supérieure à 100 °C généralement et de préférence supérieure à 120 °C. Ce traitement est conseillé dans certains cas et notamment quand on a mis le catalyseur en contact avec l'agent de sulfuration et un liquide contenant éventuellement un solvant de type white spirit ou un solvant apparenté et un composé de type oléfinique ; le mélange obtenu est soumis ainsi à un traitement thermique visant d'une part à éliminer le

solvant, d'autre part à provoquer notamment une réaction de combinaison entre le soufre et les doubles liaisons du composé oléfinique. Le traitement thermique s'effectue à une température supérieure à 100 °C et de préférence supérieure à 120 °C. Si l'agent de sulfuration est le soufre élémentaire, celui-ci est ainsi combiné partiellement ou complètement sous forme d'un polysulfure. Cette réaction est analogue à celle qui est connue dans un tout autre domaine technique, celui de l'industrie des pneumatiques, appellée opération de vulcanisation. Celle-ci, utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel, s'effectue par addition de soufre élémentaire avec le caoutchouc naturel suivie de traitement thermique. Le soufre réagit avec les doubles liaisons du caoutchouc qui est un polyisoprène pour former des ponts mono ou polysulfures entres les chaînes carbonées.

c. En effectuant sous hydrogène hors site (ex situ), pur ou dilué (dilution entre 1 et 50 %, voire 2 et 20 % en hydrogène) un traitement du catalyseur entre 150 et 700 °C et de préférence entre 250 et 600 °C. (On opère généralement sous pression atmosphérique, pendant quelques heures (1 à 10 heures par exemple). Pour cette étape, on dispose d'une grande flexibilité au niveau du choix des conditions opératoires : choix de la température, du gaz, de sa dilution, choix de la nature du lit catalytique (lit fixe, tournant, mobile, expansé, bouillonnant, fluide) permettant ici une meilleure homogénéité dans la répartition de l'agent de sulfuration dans le lit catalytique avec en outre une température rigoureusement constante pour tous les grains du lit. Cette étape c peut s'effectuer après les étapes a et b. Elle peut aussi être simultanée à l'étape a, à savoir que l'introduction de l'agent de sulfuration et le traitement sous hydrogène sont simultanés. Il n'y a alors pas d'étape b.

d. En effectuant éventuellement hors site un refroidissement du catalyseur (généralement jusqu'à la température ordinaire) par exemple sous courant de gaz inerte ou en laissant ensuite le catalyseur sous couvert de gaz inerte (azote par exemple).

e. En procédant ex situ (hors-site) à une passivation. Cette passivation, à titre d'exemple, est une passivation oxydante, consistant à effectuer un balayage du catalyseur par de l'oxygène de préférence dilué (concentration en volume inférieure à 30 %, voire inférieure à 10 %, voire inférieure à 5 %) et/ou par balayage à l'air (mise à l'atmosphère), étape(s) au cours de laquelle ou desquelles s'effectue une réoxydation partielle des sulfures métalliques incorporés dans la masse catalytique (passivation oxydante). Au cours de cette étape, il y a adsorption d'oxygène par le catalyseur. Cette étape confère au catalyeur une activité supérieure à celle observée avec d'autres catalyseurs dans lesquels l'agent de sulfuration a été introduit selon des méthodes de l'art antérieur. Le contact du catalyseur avec de l'oxygène dilué (ou tout gaz contenant de l'oxygène par exemple de l'oxygène moléculaire) peut se faire en deux temps ou plusieurs temps avec augmentation progressive de la concentration en oxygène, par exemple environ 1 %, puis 5 % à titre d'illustration.

L'invention convient particulièrement bien pour l'incorporation d'un agent de sulfuration dans les catalyseurs d'hydrotraitements lorsque ceux-ci ensuite sont chargés dans un réacteur dans une zone d'hydrotraitement puis remis sous hydrogène dans cette zone d'hydrotraitement.

Les autres avantages du procédé sont notamment les suivants : le catalyseur à l'issue du traitement est prêt à l'emploi. Il est utilisable en raffinage ou pétrochimie après une simple procédure de démarrage qui consiste à injecter la charge à traiter directement à basse température, même à température ambiante sans aucun risque de lixiviation du soufre. Il y a une différence fondamentale chimiquement discernable à l'analyse du catalyseur : on est en présence à l'issue du traitement à l'hydrogène d'une phase sulfure(s) c'est-à-dire en présence, si par exemple les éléments actifs du catalyseur sont le molybdène, ou le tungstène, ou le cobalt ou le nickel, du ou des sulfures, de phases de type : MoS_2 (ici donc Mo^{4+} correspond à un sulfure), Co_9S_8, WS_2, Ni_3S_2.

Les phases "sulfures" dans le catalyseur traité conformément à l'invention et à ce stade de la préparation, c'est-à-dire après traitement sur H_2, sont clairement identifiées et identifiables par spectroscopie de photoelectrons X (SPX) qui peut par exemple montrer que le molybdène ou le tungstène sont essentiellement (en général à plus de 70 %) au degré d'oxydation 4 (type MoS_2, WS_2) alors qu'ils sont complètement au degré d'oxygation 6 ($Mo0_3$, WO_3) sur un catalyseur neuf ou régénéré, et également majoritairement (> 50 %) au degré d'oxydation 6 sur un catalyseur présulfuré selon les procédés de l'art antérieur, ce dernier catalyseur contenant des phases de type oxysulfure.

Une différence conceptuelle très importante entre l'invention et les procédés de l'art antérieur est la suivante : auparavant l'utilisateur chargeait dans son réacteur un catalyseur d'hydrotraitement contenant des métaux, qui chimiquement sont à l'état d'oxydes ou à l'état d'oxysulfures. Ils n'étaient pas encore actifs catalytiquement et ce n'est que dans le réacteur que se fabriquaient les sulfures. Cette étape délicate, la genèse de la phase active, pouvait être mal maîtrisée et était surtout non contrôlable et non caractérisable. L'objet de la présente invention est la fourniture directe à l'utilisateur d'un catalyseur déjà actif, et dont l'activité catalytique est caractérisable avant chargement dans le réacteur. Cette invention supprime tout risque d'obtenir une activité catalytique non optimale dans le réacteur.

La quantité de soufre incorporée dans la masse catalytique au cours de l'étape (a) correspond généralement à 50 à 150 % de la quantité stoechiométrique nécessaire pour la présulfuration des éléments actifs du catalyseur, de préférence entre 80 et 110 % et plus particulièrement entre 90 et 105 % de cette quantité stoechiométrique.

D'autre part, une passivation, par exemple oxydante, permet également d'éliminer la tendance pyrophorique de ces phases sulfurées et permet donc un transfert aisé du solide dans des fûts métalliques ou d'autres types de containers. D'autre part, la passivation oxydante a un effet positif sur l'activité catalytique.

Les exemples suivants illustrent l'invention : les exemples comparatifs illustrent diverses méthodes de présulfuration de l'art antérieur avec ensuite une activation sous hydrogène du catalyseur in situ dans le réacteur de conversion d'hydrocarbures. Les exemples selon l'invention illustrent les mêmes méthodes de présulfuration de l'art antérieur mais avec, ensuite conformément à l'invention, activation ex situ (hors site) du catalyseur sous hydrogène, puis toujours ex situ (hors site) balayage du catalyseur par de l'oxygène dilué puis par de l'air avant de l'envoyer dans le réacteur de conversion d'hydrocarbures.

Exemple 1 : (comparatif)

Un catalyseur d'hydrodésulfuration de type CoMo en grains de diamètre 1,2 mm contenant 19,0 % poids de MoO_3 et 4,3 % poids de CoO a été utilisé. Appelé catalyseur A dans les différents exemples qui suivent, il est présulfuré ou sulfuré avec des teneurs en soufre correspondant à la valeur théorique stoechiométrique des sulfures MoS_2 et Co_9S_8. Une stoechiométrie de 100 % corespond à 10,25 % poids de soufre, exprimé sur valeur sèche, corrigée de la perte au feu.

Ce catalyseur A (1000 g) est mélangé à un tertiononylpolysulfure, contenant 37 % poids de soufre et à un solvant de type white spirit, de telle façon à remplir le volume poreux (550 ml). Le catalyseur imprégné est laissé une heure dans un ballon rotatif à foid puis 2 heures à 150°C, de façon à évaporer les hydrocarbures et fixer le soufre du polysulfure organique. On obtient ainsi le catalyseur B dont les caractéristiques sont reportées au tableau.

Exemple 2 : (comparatif)

Le catalyseur A (1000 g) est imprégné par une suspension de 105 g de S élémentaire, 22 g d'huile de colza et 330 ml de white spirit, puis laissé une heure à froid et chauffé 2 heures à 180°C. On obtient ainsi le catalyseur C.

Exemple 3 : (comparatif)

Le catalyseur A (1000 g) est imprégné par une suspension de 105 g de S élémentaire et 55 ml de white spirit, puis laissé une heure à froid et chauffé 2 heures à 180°C. On obtient ainsi le catalyseur D.

Exemple 4 :

Les catalyseurs B, C, D préparés selon les descriptions des exemples précédents sont activés sous hydrogène dans un four rotatif tubulaire dans les conditions suivantes : température : 400°C ; temps : 6 heures ; gaz : mélange 5/95 hydrogène/azote ; pression : normale. A la fin de la période d'activation, le système est refroidi et purgé 4 heures sous azote et balayé par un mélange à 1 % d'oxygène dans l'azote pendant 2 heures puis à 5 % d'oxygène pendant 2 heures puis à l'air pendant 2 heures. Les catalyseurs E, F, G sont préparés respectivement à partir des catalyseurs B, C, D.

Exemple 5 :

Le catalyseur B est traité comme dans l'exemple 4, si ce n'est que la fin de l'étape d'activation est suivie d'une purge à l'azote, mais qu'on ne réalise pas de passivation oxydante. Le catalyseur est coulé directement à l'abri de l'air dans un flacon rempli de white spirit. On obtient ainsi le solide H.

Exemple 6 :

Les catalyseurs sulfurés A à H ont été caractérisés selon différentes méthodes : mesures de taux de carbone, soufre, perte au feu à 500°C, Analyse Thermique Différentielle (or Differential Scanning Calorimetry - DSC) sous un bar d'hydrogène et une vitesse de montée en température de 5°C/minute, analyse per Spectroscopie de Photoelectrons X (SPX), test catalytique d'hydrodésulfuration (HDS) de gazole.

Pour ce test, les conditions sont les suivantes. Charge : gas oil atmosphérique de points initial et final respectivement 220°-370°C, teneur en S : 0.8% poids et teneur en N : 120 ppm poids. Pression : 40 bar. Quantité de catalyseur : 70ml. Débit de charge : 140 ml/heure. Température : 340°C. La procédure de démarrage implique une montée à 320°C à la vitesse de 100°C/heure, l'injection de la charge liquide du test à 100°C, un palier de 2h à 320°C et la montée à 340°C.

Les résultats des caractérisations sont présentés au tableau récapitulatif et commentés ci-après.

Les catalyseurs B et C, non conformes à l'invention, utilisent des procédures de présulfuration analogues à celles revendiquées dans les brevets USP 4530917, 4719195 et la demande de brevet français 92/04051. Les catalyseurs sont "présulfurés" de telle façon à former une phase métallique de type oxysulfure. En effet, la couleur de ces catalyseurs est passée du bleu au gris foncé. D'autre part, les spectres SPX montrent que le degré d'oxydation du molybdène est encore essentiellement +6, même si une modification substantielle est notée par rapport au spectre du catalyseur frais. Les activités catalytiques des catalyseurs B et C sont voisines.

Le catalyseur D, sulfuré simplement avec du soufre, reste bleu ; il donne lieu à un important isotherme en DSC sous hydrogène et présente une faible activité catalytique.

Les catalyseurs E, F, G, conformes à l'invention, sont de couleur noire, ne présentent aucun signal d'exothermie en DSC sous hydrogène (ce qui est logique puisqu'ils sont déjà activés sous hydrogène par le procédé de l'invention). Ils présentent des spectres SPX caratéristiques du

MoS_2 avec un degré d'oxydation 4+. Les activités catalytiques sont notablement plus élevées que ce qui est mesuré pour les catalyseurs préparés selon les procédures de l'art antérieur.

Le catalyseur H, homologue du catalyseur E mais qui n'a pas subi de passivation oxydante, est évidemment noir, et de caractère Mo^{4+}. Son activité catalytique est néanmoins légèrement plus faible que celle de son homologue H, montrant l'intérêt de la procédure de passivation intermédiaire.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Soufre (% pds)	/	8.49	8.41	9.31	7.7	8.0	7.9	7.0
Perte au feu (% pds)	/	18.0	20.3	9.2	17.8	19.1	12.6	27.1
Stoechiometrie (%)	/	101	103	100	92	96	88	94
Carbone (% pds)	/	8.2	12.0	0.1	5.8	7.9	0.1	/
Couleur	Bleu	Gris foncé	Gris foncé	bleu	Noir	Noir	Noir	Noir
DSC *	/	+	+	+	-	-	-	/
SPX **	Mo 6+	Mo 6+>50%			Mo 4+	Mo 4+		Mo 4+
HDS (%) ***	/	100	105	71	115	112	107	104

* DSC : les + signifient qu'un pic exothermique est noté à des températures comprises entre 200 et 300°C
les - signifient qu'aucun pic n'est detecté dans cette zone, ni d'ailleurs sur toute la gamme 50-350°C

** SPX : Mo^{6+} signifie que le molybdène est essentiellement au degré d'oxydation 6+
Mo^{6+}>50% signifie que le molybdène est à plus de 50% de degré d'oxydation 6+
Mo^{4+} signifie que le molydène est essentiellement au degré d'oxydation 4+

*** HDS : L'activité en hydrodésulfuration des catalyseurs C à H est calculée en prenant comme référence l'activité du catalyseur B (a=3.66, HDS = 95.4%)

REVENDICATIONS

1. Procédé de prétraitement hors site d'un catalyseur contenant un support à base d'alumine ou d'alumine dopée et au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le molybdène, le tungstène, le cobalt et le nickel, procédé comportant:
   - l'incorporation hors site dans la masse catalytique d'au moins un agent de sulfuration en présence d'au moins un solvant, ou composé similaire,
   - la passivation hors site du dit catalyseur,

   le procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore dans la masse catalytique une quantité de soufre correspondant à 80 à 110% de la quantité stoechiométrique nécessaire pour la présulfuration des éléments actifs du catalyseur, c'est-à-dire à l'obtention d'au moins un sulfure choisi dans le groupe constitué par MoS_2, Co_9S_8, WS_2 et Ni_3S_2 et en ce que d'une part, le catalyseur dans lequel on a incorporé un agent de sulfuration est traité par de l'hydrogène pur ou dilué de façon à ce que le catalyseur soit réduit, et d'autre part, le catalyseur réduit est passivé par balayage au catalyseur par de l'air ou par un gaz contenant de l'oxygène.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température d'incorporation d'un agent de sulfuration est comprise entre 0 et 200 °C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les deux premières étapes de traitement par un agent sulfurant et par l'hydrogène sont simultanées.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel :
   a) on incorpore entre 30 et 200°C hors site dans la masse catalytique au moins un agent de sulfuration en présence d'au moins un solvant

et/ou d'au moins un constituant contenant des liaisons carbonées de type oléfinique.

b) on effectue hors site un traitement thermique, en absence d'hydrogène, du catalyseur,

c) on traite hors site le catalyseur entre 150 et 700°C en présence d'hydrogène pur ou dilué,

d) on refroidit le catalyseur jusqu'à température ordinaire qui est ensuite laissé sous courant de gaz inerte,

e) on procède hors site à un balayage du catalyseur d'abord par de l'oxygène dilué de concentration inférieure à 10 % environ (exprimé en volume d'oxygène), puis par de l'air.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le constituant est un hydrocarbure oléfinique.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le constituant est une huile dérivée des acides gras.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'agent de sulfuration est choisi dans le groupe constitué par le soufre élémentaire, les polysulfures organiques, l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, le sulfure de carbone, les sulfures, les disulfures et les composés thiophéniques.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'agent de sulfuration est choisi dans le groupe constitué par le soufre élémentaire, les polysulfures organiques, le diméthylsulfure et le diméthyldisulfure.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le solvant est un white spirit.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel on traite hors site le catalyseur dans lequel un agent de sulfuration a été incorporé, par de l'hydrogène, pur ou dilué, à une température comprise entre 250 et 600°C.