



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1999/10/07  
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2000/04/12  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/12/30  
(30) Priorité/Priority: 1998/10/12 (FR98 12 739)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 37/20* (2006.01),  
*B01J 37/02* (2006.01), *B01J 23/882* (2006.01),  
*B01J 23/85* (2006.01), *B01J 23/883* (2006.01),  
*B01J 23/888* (2006.01)  
(72) Inventeurs/Inventors:  
DUFRESNE, PIERRE, FR;  
LABRUYERE, FRANCK, FR  
(73) Propriétaire/Owner:  
EUROPEENNE DE RETRAITEMENT DE  
CATALYSEURS EURECAT, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PRESULFURATION HORS SITE EN PRESENCE DE MOLECULE HYDROCARBONEE  
(54) Title: OFF-SITE PRESULFURIZATION IN PRESENCE OF HYDROCARBON MOLECULE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de présulfuration ex-situ d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures en présence d'hydrogène et d'au moins un composé sulfuré. Elle est caractérisée en ce que le catalyseur est mis en contact également avec au moins un composé hydrocarboné.

**Précis de la divulgation**

L'invention concerne un procédé de présulfuration ex-situ d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures en présence d'hydrogène et d'au moins un composé sulfuré. Elle est caractérisée en ce que le catalyseur est mis en contact également avec au moins un composé hydrocarboné.

PRESULFURATION HORS SITE EN PRÉSENCE  
DE MOLÉCULE HYDROCARBONÉE

Les catalyseurs d'hydroconversion d'hydrocarbures et notamment d'hydrotraitement de coupes pétrolières contiennent généralement au moins un élément du groupe VIII ou du  
5 groupe VI de la classification périodique ou une combinaison de plusieurs éléments issus de ces mêmes groupes, déposés sur un support oxyde, amorphe par exemple zéolithique comme par exemple les solides désignés  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ . Pour permettre aux catalyseurs d'être actifs pour les différentes réactions de l'hydrotraitement, à savoir l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation, la démétallation ou démétallisation et  
10 certains types d'hydrogénation, il est souhaitable de procéder à une sulfuration des métaux dans le but de créer la phase active de type sulfure mixte. Cette étape de pré-conditionnement doit être effectuée avec le plus grand soin puisqu'elle conditionne l'activité future du produit dans son utilisation ultérieure. Elle peut s'effectuer selon deux modes distincts. La technique conventionnelle, dite de sulfuration in-situ, consiste à réaliser ce prétraitement après le chargement du catalyseur, dans le réacteur de conversion  
15 d'hydrocarbures.

L'autre façon d'activer ce type de catalyseur est de réaliser une sulfuration ex-situ, c'est à dire en dehors du réacteur d'hydrotraitement comme décrit dans divers brevets de la demanderesse, par exemple USP4719195, USP 5139983, USP 5397756, EP-A 785022.

20 L'objet de la présente invention est de procéder à une présulfuration ex-situ du catalyseur en présence d'hydrogène et d'au moins un composé sulfuré qui peut être de l'hydrogène sulfuré ou tout autre composé contenant du soufre. En vue d'améliorer la sulfuration ou présulfuration, le catalyseur est mis en contact avec au moins un composé hydrocarboné.

25 Plus précisément, l'invention telle que revendiquée couvre un procédé de présulfuration ex-situ d'un catalyseur choisi dans le groupe constitué par  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ , comprenant les étapes suivantes :

30 imprégnation dudit catalyseur à température ambiante avec un matériau constitué d'un composé hydrocarboné liquide choisi dans le groupe constitué par les bases liquides, les gazoles et les white spirit; et

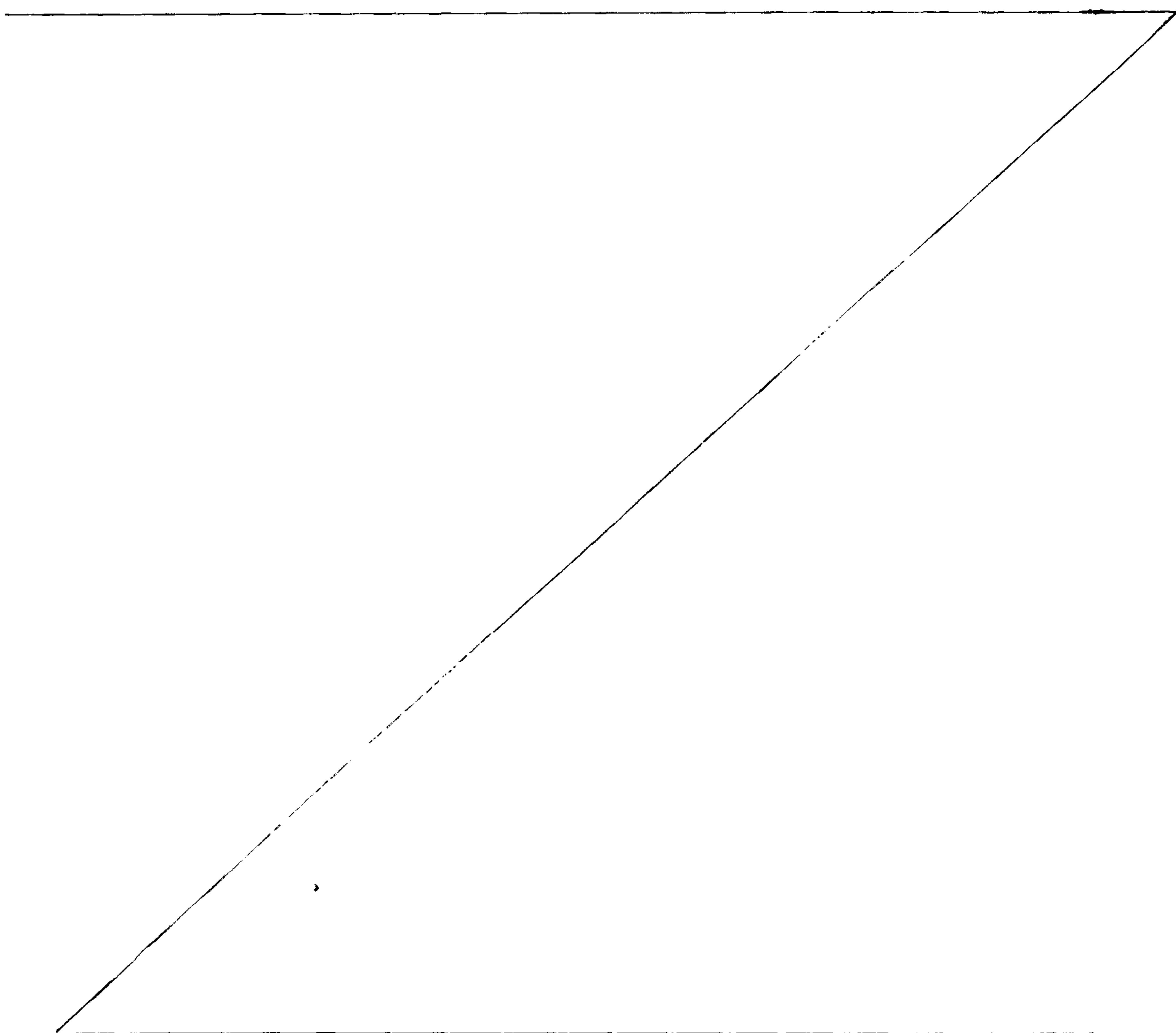
contact du catalyseur imprégné du composé hydrocarboné à une température de  $200^\circ$  à  $500^\circ\text{C}$  directement avec un mélange gazeux d'hydrogène sulfuré pour

1 a

période de temps suffisante pour présulfurer le catalyseur,  
l'étape d'imprégnation étant conduite entièrement avant l'étape de contact.

En pratique, le composé hydrocarboné est ajouté soit de préférence dans une étape  
5 préliminaire à l'étape de présulfuration, soit encore avant et pendant ladite étape de  
présulfuration.

Donc, de préférence la mise en contact du catalyseur avec le composé hydrocarboné est  
réalisée dans une étape préliminaire à l'étape de sulfuration. Dans ce cas, le composé  
hydrocarboné peut être déposé par toute technique, par exemple par la technique  
d'imprégnation à sec du catalyseur par le composé hydrocarboné. Cette imprégnation se  
fait à froid c'est-à-dire à température ordinaire. Il suffira le plus souvent d'introduire le



composé hydrocarboné dans la porosité du catalyseur au moins superficiellement. Il n'est pas nécessaire d'aller « au volume poreux ». Donc on remplit en totalité ou au moins en partie le volume poreux du catalyseur. De préférence, au cours de ce traitement, on imprègne par exemple 10 à 100 % du volume poreux total de catalyseur, et plus particulièrement 30 à 100 %, par le dit composé hydrocarboné.

Le dit composé hydrocarboné est choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures liquides, mais plus particulièrement les composés contenant de l'oxygène, et notamment les alcools, les acides, les cétones, les aldéhydes et autres composés renfermant de l'oxygène. On peut utiliser également les huiles végétales, les composés azotés, les composés soufrés, les polysulfures (organiques notamment), et plus particulièrement également les bases huile ou lube base par exemple type 150 Neutral (150 N), les gazoles et éventuellement les white spirit. Ces derniers étaient déjà utilisés dans des procédés antérieurs de présulfuration de catalyseurs mais ils étaient utilisés en tant que solvants vecteurs des composés sulfurés avec lesquels on présulfurait les catalyseurs (polysulfures organiques notamment), alors qu'ici le catalyseur est imprégné préalablement dans sa porosité, de ces white spirit.

La phase de sulfuration peut être conduite à pression atmosphérique dans un système rotatif chauffé entre environ 200 et 500°C. Dans le cas d'un mélange gazeux hydrogène/hydrogène sulfuré, les pressions partielles d'hydrogène sulfuré peuvent varier dans un domaine de 0.05 à 0.7. L'introduction des réactifs peut être effectuée au point d'injection du solide initial ou alors au point d'éjection du solide final, la sulfuration est alors dite respectivement sulfuration à Co courant ou sulfuration à Contre courant.

Une explication potentielle du bénéfice apporté par la sulfuration en présence de composé carboné consiste en un effet thermique. Les réactions de transformation de ces phases oxydes en phase sulfures sont très exothermiques. Si cette production de chaleur est mal contrôlée, elle peut conduire à des échauffements importants du lit de catalyseur, ce qui au delà des problèmes évidents de sécurité du procédé, peut conduire à la formation de phases sulfures peu dispersées. Ce frittage de la phase active induirait des propriétés catalytiques médiocres. Un des moyens d'améliorer le contrôle de la température lors de la sulfuration consiste à imprégner le catalyseur oxyde d'un composé hydrocarboné de préférence avant l'étape proprement dite de sulfuration. Cet ajout sert vraisemblablement

de puits thermique pendant l'étape exothermique de sulfuration, et permet d'amortir sensiblement l'augmentation de température notamment au cœur du grain. Le choix de ce composé hydrocarboné sera effectué dans la large gamme des composés organiques, comportant ou non un groupe fonctionnel.

Une autre explication potentielle du bénéfice apporté par cette invention peut être la suivante : le mécanisme de la sulfuration d'une phase oxyde comme le mélange d'oxydes  $\text{MoO}_3/\text{CoO}$  ou  $\text{NiO}$  supportés sur alumine implique une recombinaison complète et une migration des espèces à la surface du support. Les structures des phases initiale et finale sont abondamment décrites dans la littérature. La phase oxyde est constituée d'espèces bien dispersées en surface de l'alumine, comme des polymolybdates ou tungstates

10

associés à des oxydes de cobalt ou nickel. La phase active est structurellement très différente de cette phase oxyde. Elle se présente sous forme de feuillets polygonaux de sulfure de molybdène ou de tungstène, empilés en général en petit nombre de 1 à 5 pour des préparations conventionnelles, les atomes de cobalt ou de nickel, dits promoteurs, étant situés en périphérie de ces feuillets. Il est admis que l'activité catalytique est fonction de la structure fine de cette phase mixte et plus précisément de la localisation de ces atomes de bord, qu'elle soit en position d'arête ou de coin de ces feuillets souvent hexagonaux. Il est possible d'envisager que la nécessaire migration des espèces puisse être influencée par la présence ou non d'espèces hydrocarbonées à la surface du solide, modifiant ainsi légèrement la structure de la phase mixte. Une autre hypothèse consiste à

20

avancer que le carbone lui même puisse faire partie de la phase active et donc modifier ainsi directement les propriétés catalytiques. Cette intervention du carbone serait évidemment différente de celle, plus connue, du dépôt de coke au cours du cycle d'utilisation du produit, provoquant la baisse progressive des performances du catalyseur.

### Exemples :

Exemple 1 (comparatif) : ici, avant ou pendant la présulfuration, il n'y a pas de mise en contact du catalyseur avec un composé hydrocarboné.

30

Un catalyseur oxyde contenant 18.9% de  $\text{MoO}_3$  et 4.2% de  $\text{CoO}$  et un support d'alumine est introduit dans un four rotatif alimenté par un mélange gazeux sulfo-réducteur d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène à des pressions partielles respectives de 0.8 et 0.2 bar, le gaz et le solide circulant à contre courant. La sulfuration du solide est obtenue par

augmentation progressive de la température lors du déplacement du solide à l'intérieur du tube tournant, jusqu'à une température maximale de 330°C, le temps de résidence à l'intérieur du four étant d'environ 4 heures. Après refroidissement du solide sous atmosphère réactionnelle et purge sous azote, celui-ci est mis au contact d'air dilué par l'azote de telle façon que sa température reste inférieure à 45°C. Ce catalyseur sulfuré peut ensuite être manipulé sous air et caractérisé au niveau de sa teneur en soufre et carbone (appareil de marque LECO). Le taux de sulfuration est défini comme étant le rapport entre la teneur en soufre mesurée, exprimé sur base sèche après correction de la perte au feu à 500°C, et la teneur théorique correspondant aux phases sulfures MoS<sub>2</sub> et Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, soit 10.02% de soufre.

10 On procède également à son évaluation catalytique en hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière. L'unité de test catalytique est alimentée par une charge synthétique de densité 0.902 et teneur en soufre 1.70 %poids, obtenue par mélange à iso teneur de LCO (gasoil de craquage catalytique) et de gasoil de distillation directe. La pression d'hydrogène est de

3 MPa (30 bar) et la vitesse volumique horaire VVH de 1 h<sup>-1</sup>, la température de 330°C. Les effluents liquides sont collectés pendant une période de 40 heures en conditions stabilisées et leur teneur en soufre mesurée par fluorescence X. L'activité d'ordre 1.5 est ensuite calculée et comparée à celle obtenue lors d'un test de référence. Celui-ci est effectué sur le catalyseur oxyde dans les mêmes conditions si ce n'est que la période de démarrage comporte une étape de sulfuration en présence de la charge gasoil de distillation directe

20 additivée de 7% poids de Diméthyl disulfure. Les résultats sont les suivants :

	Traitement	Sulfuration Condition opératoire	Taux de sulfuration avant test %	Taux de sulfuration après test %	Taux de Conversion HDS%	Activité HDS	Activité relative%
exemple 1	Ex situ Phase gaz H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub>	T=330°C	95.2	99.6	97.00	4.28	102
	In situ Phase liquide DMDS-H <sub>2</sub>	T=330°C	-	100.8	96.90	4.20	100

Exemple 2 conforme à l'invention

Le même catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est imprégné à température ordinaire par une coupe hydrocarbonée de type gasoil (gazole) de distillation directe de point d'ébullition initial et final 250°C et 350°C respectivement et de densité 0.837. La quantité imprégnée est de 39.0%pds par rapport au poids d'oxyde, ce qui correspond à 90% du volume poreux disponible. Après imprégnation, le solide est traité dans le four rotatif aux mêmes conditions qu'à l'exemple 1, soit 330°C, 4 heures et mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, puis refroidissement sous atmosphère réactionnelle, purge sous azote et passivation oxydante. Le taux de sulfuration de ce catalyseur ainsi obtenu est de 98.4% et le pourcentage de carbone résiduel exprimé  
 10 par rapport à la base oxyde est de 3.9%pds. L'écart entre la quantité de carbone imprégné et la quantité de carbone résiduel représente la quantité d'hydrocarbures évaporée pendant la phase de sulfuration.

La conduite du test est réalisée comme décrit dans l'exemple 1, l'activité résultante pour ce type de préparation est améliorée comme indiqué ci-après :

	Traitement	Sulfuration Condition opératoire	Taux de sulfuratio n avant test %	Taux de sulfuratio n après test %	Taux de Conversion HDS %	Activité HDS	Activité relative %
20 exemple 2	Ex situ gasoil H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub>	T=330°C	98.4	99.6	97.27	4.54	108

Exemple 3 :

Cet exemple est analogue à l'exemple n° 2, si ce n'est que la source hydrocarbonée est une huile minérale de base de type 150 Neutral, de masse volumique 0.89 g/cm<sup>3</sup> et de viscosité 119 mm<sup>2</sup>/s et que la quantité d'huile imprégnée sur la base oxyde est de 12.0% pds, ce qui correspond à 90 % environ du volume poreux disponible. Les analyses effectuées sur ce catalyseur montrent qu'à l'issue de ce traitement le solide est  
 30 parfaitement sulfuré et que la quantité de carbone résiduelle est de 5.2%pds par rapport à la base oxyde.

Le niveau d'activité en hydrodésulfuration est encore légèrement amélioré par rapport aux références de l'exemple 1.

	Traitement	Sulfuration Condition opératoire	Taux de sulfuratio n avant test %	Taux de sulfuratio n après test %	Taux de Conversion HDS %	Activité HDS	Activité relative %
exemple 3	Ex situ gasoil H2S-H2	T=330°C	101.4	102.0	97.18	4.45	106

Exemple 4 :

10

Le même catalyseur CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est imprégné à température ordinaire par une coupe hydrocarbonée de type white spirit de point d'ébullition initial et final 180°C et 220°C respectivement et de densité 0.70. La quantité imprégnée est de 8,1 % pds par rapport au poids d'oxyde, ce qui correspond à 20 % du volume poreux disponible. Après imprégnation, le solide est traité dans le four rotatif aux mêmes conditions qu'à l'exemple 1, soit 330°C, 4 heures et mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, puis refroidissement sous atmosphère réactionnelle, purge sous azote et passivation oxydante. Le taux de sulfuration de ce catalyseur ainsi obtenu est de 95.6 % et le pourcentage de carbone résiduel exprimé par rapport à la base oxyde est de 0.6 % pds. L'écart entre la quantité d'hydrocarbures évaporée pendant la phase de sulfuration.

20 La conduite du test est réalisée comme décrit dans l'exemple 1, l'activité résultante pour ce type de préparation est indiquée ci-dessous :

	Traitement	Sulfuration Condition opératoire	Taux de sulfuratio n avant test %	Taux de sulfuratio n après test %	Taux de Conversion HDS %	Activité HDS	Activité relative %
exemple 4	Ex situ gasoil H2S-H2	T=330°C	95.6	100.1	97.09	4.36	104

**REVENDICATIONS**

1. Un procédé de présulfuration ex-situ d'un catalyseur choisi dans le groupe  
5 constitué par  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$   $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ , comprenant les étapes  
suivantes :

imprégnation dudit catalyseur à température ambiante avec un matériau  
constitué d'un composé hydrocarboné liquide choisi dans le groupe constitué  
par les bases liquides, les gazoles et les white spirit; et

10 contact du catalyseur imprégné du composé hydrocarboné à une  
température de  $200^\circ$  à  $500^\circ\text{C}$  directement avec un mélange gazeux  
d'hydrogène sulfuré pour période de temps suffisante pour présulfurer le  
catalyseur,

l'étape d'imprégnation étant conduite entièrement avant l'étape de contact.

15

2. Un procédé de présulfuration ex-situ d'un catalyseur choisi dans le groupe  
constitué par  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$   $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ , comprenant les étapes  
suivantes :

20 contact et imprégnation dudit catalyseur à température ambiante avec un  
matériau constitué d'un composé hydrocarboné liquide choisi dans le groupe  
constitué par les bases liquides, les gazoles et les white spirit; et,  
subséquemment,

25 contact du catalyseur imprégné du composé hydrocarboné à une  
température de  $200^\circ$  à  $500^\circ\text{C}$  directement avec un mélange gazeux  
d'hydrogène sulfuré pour période de temps suffisante pour présulfurer le  
catalyseur.

3. Un procédé selon la revendication 2, dans lequel le procédé réside  
essentiellement dans les étapes d'imprégnation et de contact.

30

4. Un procédé selon la revendication 2 ou 3, comprenant en outre le  
placement du catalyseur présulfuré obtenu dans un réacteur.

5. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel le contact entre le catalyseur et le composé hydrocarboné est effectué avant ou durant l'étape de présulfuration.
- 5
6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel le catalyseur a un volume poreux dont au moins une partie est remplie par imprégnation avec le composé hydrocarboné liquide.
- 10
7. Un procédé selon la revendication 6, dans lequel 10 à 100% dudit volume poreux est rempli.
8. Un procédé selon la revendication 7, dans lequel 30 à 100% du volume poreux est rempli.
- 15
9. Un catalyseur produit par le procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5.
10. Un catalyseur selon la revendication 9, dans lequel le catalyseur a un volume poreux dont au moins une partie est remplie par imprégnation avec le composé hydrocarboné liquide.
- 20
11. Le catalyseur selon la revendication 10, dans lequel 10 à 100% dudit volume poreux est rempli.
- 25
12. Le catalyseur selon la revendication 11, dans lequel 30 à 100% dudit volume poreux est rempli.