

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

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

2 553 680

②1 N° d'enregistrement national :

83 16944

⑤1 Int Cl⁴ : B 01 J 27/04, 23/89; C 10 G 45/08, 49/04.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25 octobre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 26 avril 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, organisme professionnel.* — FR.

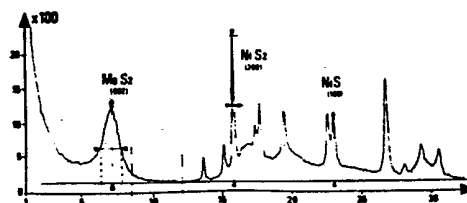
⑦2 Inventeur(s) : Hervé Toulhoat, Régis Paulus et Yves Jacquin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Catalyseurs à base de sulfures de métaux du groupe VIII et du groupe VIB, pour les réactions d'hydrotraitement des coupes d'hydrocarbures contenant du soufre.

⑤7 On décrit des catalyseurs d'hydrotraitement comprenant principalement une combinaison d'au moins un sulfure d'un métal du groupe VIB et au moins un sulfure d'un métal du groupe VIII obtenus par une méthode comprenant : *a.* La coprécipitation de sulfures, à pH maintenu à une valeur de 4,5 à 8, à partir de solutions aqueuses d'au moins un sel soluble du ou des métaux du groupe VIII, d'au moins un sel d'ammonium de polyanion du ou des métaux du groupe VIB, et d'au moins un agent sulfurant aquasoluble, les proportions de réactifs mis en jeu étant telles que, dans le catalyseur fini, le rapport du nombre d'atomes de métaux du groupe VIII au nombre total d'atomes métalliques soit de 0,35 à 0,95 et le rapport du nombre d'atomes de soufre au nombre total d'atomes métalliques soit de 1,2 à 2,2; *b.* La séparation du précipité; *c.* Son séchage; et *d.* Une calcination du précipité séché; ces diverses opérations étant effectuées sous atmosphère inerte. Ces catalyseurs sont actifs pour toutes réactions entre l'hydrogène et un mélange d'hydrocarbures contenant des composés du soufre.



FR 2 553 680 - A1

D

L'utilisation de métaux du groupe VIB et de leurs combinaisons aux métaux du groupe VIII comme bases pour la préparation de catalyseurs très actifs dans les réactions d'hydrorafinage est bien connue depuis de nombreuses années . A l'heure actuelle , les catalyseurs les plus actifs connus de l'homme de l'art associent aux métaux précités un support à base d'oxydes réfractaires , par exemple de l'alumine , de la silice , des silice-alumines .

Les catalyseurs supportés d'hydrorafinage sont le plus couramment commercialisés sous forme "oxyde" , c'est à dire après avoir subi une calcination à température élevée en présence d'air , de sorte que les métaux actifs s'y trouvent chimiquement liés à de l'oxygène . Cependant , le raffinage à l'hydrogène des coupes hydrocarbonées contenant des impuretés soufrées réalise en particulier l'hydrodésulfuration par l'hydrogène , avec l'hydrogène sulfuré comme produit . En conséquence , les formes stables en présence de l'atmosphère réactionnelle aux conditions opératoires des métaux actifs contenus dans les catalyseurs en fonctionnement sont des sulfures . Il est même bien connu de l'homme de l'art que c'est l'association des sulfures des métaux des groupes VIB et VIII qui constitue l'élément actif de ces catalyseurs , à tel point que leur mise en oeuvre industrielle commence toujours par une étape de présulfuration , déterminante pour le niveau d'activité qui s'établit en régime .

La nature cristallographique précise des sulfures qui se forment sur les catalyseurs supportés n'est pas connue et n'est pas connaissable directement par les méthodes radiocristallographiques ou de microscopie électronique , comme en témoignent par exemple dans la littérature scientifique le Bulletin des Sociétés Chimiques Belges

volume 90 , numéro 12 , 1981 et les Actes du Quatrième Congrès International sur la Chimie et les Applications du Molybdène qui s'est tenu du 8 au 16 août 1982 à Golden , Colorado , USA . En particulier , la présence d'un sulfure
5 d'un métal du groupe VIII cristallisé dans le système de la pyrite n'a jamais pu être observée dans un catalyseur sulfuré supporté d'hydrorafinage . En réalité , la quantité de soufre fixée par gramme de catalyseur sulfuré correspond plutôt à la stoechiométrie de 2 atomes de soufre par
10 atome de métal du groupe VIB et 1 atome de soufre par atome de métal du groupe VIII .

L'art antérieur connaît aussi des catalyseurs non supportés associant des sulfures de métaux du groupe VIB et du groupe VIII . On connaît par exemple le catalyseur 3076
15 de la société I.G. Farben , décrit dans le rapport CIOS , volume XXXII-107 , pages 115 à 124 , publié en 1945 . Ce catalyseur associe le monosulfure de nickel NiS au disulfure du tungstène WS₂ dans le rapport molaire 2:1 . Les sulfures sont obtenus par traitement entre 420 et 460 °C
20 par un mélange H₂ + H₂S du mélange carbonate de nickel + acide tungstique . Le brevet US 2 394 739 enseigne une méthode de préparation d'un catalyseur d'hydrogénation composé également d'un mélange de monosulfure de nickel et de disulfure de tungstène , selon laquelle une solution
25 aqueuse de nitrate de nickel est ajoutée à une solution ammoniacale de thiotungstate d'ammonium et de sulfure d'ammonium en excès . Le monosulfure de nickel précipite , puis la solution est acidifiée à pH = 2 et le trisulfure de tungstène précipite . On peut aussi ajouter une solution
30 acide de nitrate de nickel à la solution de thiotungstate . Dans tout les cas , le précipité est réduit sous hydrogène après séchage .

PRATT et coll. ont étudié une série de catalyseurs sulfurés à base de nickel et de molybdène préparée par leurs soins (Journal of Catalysis , vol 66 , pages 82 à 92 , 1980) . Leur méthode de préparation comporte une
5 coprécipitation continue à partir de solutions aqueuses de nitrate de nickel et d'heptamolybdate d'ammonium , en l'absence de soufre . Le précipité séché et calciné sous air 4 heures à 400 °C conduit à un mélange très divisé des oxydes de nickel et de molybdène . Après sulfuration in-situ par
10 20 % volume d'H₂S dans H₂ pendant 4 heures à 400 °C , ces mélanges ont été testés en activité catalytique d'hydrogénolyse du thiophène . Après tests, les catalyseurs ont été caractérisés . L'un des catalyseurs les plus actifs , correspondant au rapport atomique (nickel/nickel+molybdène)
15 égal à 0,73 , avait une surface spécifique de 50 m²/g environ , une stoechiométrie globale de un atome de soufre par atome métallique environ et la présence de MoS₂ , de NiS₂ et de NiS a été détectée par diffraction des rayons X dans ce catalyseur .

20 Le brevet US 4 303 634 décrit la préparation d'un catalyseur non supporté au disulfure de molybdène par décomposition thermique sous atmosphère inerte du sel d'ammonium du sulfure de molybdène obtenu par réaction entre le trioxyde de molybdène et le sulfure d'ammonium . Le brevet
25 US 4 243 554 décrit une méthode analogue pour obtenir un catalyseur analogue , en partant d'un sel de thiomolybdate d'ammonium de composition bien définie . Ces brevets décrivent donc des méthodes de préparation de catalyseurs au molybdène uniquement .

30 Topsoe et coll. ont décrit dans Journal of Catalysis , 68,433-452,(1981) et Candia et coll. dans le Bulletin des Sociétés Chimiques Belges , 90 , (12) , 1225-1232,

(1981), une méthode de préparation dite "HSP" pour "Homogeneous Sulfide Precipitation", de catalyseurs non supportés constitués par des sulfures mixtes de cobalt et de molybdène, selon laquelle à une solution à 20% pds de sulfure d'ammonium, donc de pH supérieur à 10, maintenue entre 60 et 80 °C environ sous agitation vigoureuse est ajoutée une solution aqueuse de nitrate de cobalt et d'heptamolybdate d'ammonium de rapport atomique Co/Mo prédéterminé portée à la même température. On opère sous air et l'ensemble est maintenu en température sous agitation jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée. Le précipité obtenu, précurseur du catalyseur final, est ensuite porté sous flux de 2 à 6 % volume d'H₂S dans H₂ entre 320 et 400 °C pendant 4 heures, pour une sulfuration finale, puis refroidi sous azote et conditionné sous argon. Les catalyseurs préparés par la méthode HSP, caractérisés par Candia et coll. par diffraction des rayons X, se sont révélés constitués d'une seule phase homogène analogue à la molybdénite. Par ailleurs, une variante de la méthode "HSP" a été décrite par Breysse et coll. (184th ACS Natl. Meeting, Div. Pet. Chem., Kansas City, 12-17 sept. 1982). Selon cette variante, c'est une solution diluée de sulfure d'ammonium qui est ajoutée lentement à une solution très diluée d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt de rapport Co/Mo prédéterminé. On n'opère pas sous atmosphère inerte. Après évaporation de l'eau, le solide recueilli est resulfuré sous 15 % vol H₂S dans H₂ pendant 4 heures à 400 °C.

On a maintenant découvert qu'il était possible de préparer des catalyseurs solides non supportés plus actifs que les catalyseurs supportés, eux mêmes étant connus comme plus actifs que les catalyseurs non supportés de l'art antérieur, notamment dans les opérations de raffi-

nage à l'hydrogène de coupes d'hydrocarbures contenant entre autres des impuretés soufrées .

Les catalyseurs obtenus selon l'invention sont plus particulièrement constitués par l'association d'au moins un sulfure d'un métal du groupe VIB à au moins un sulfure d'un métal du groupe VIII , ces sulfures ayant de préférence la stoechiométrie de deux atomes de soufre pour un atome de métal , et cristallisant dans le système de la molybdénite pour le ou les sulfures de métaux du groupe VIII et dans le système de la pyrite pour le ou les sulfures de métaux du groupe VIII . Ces catalyseurs peuvent être mis en forme tels quels ou associés à un liant argileux , à un porogène , ou encore à un oxyde réfractaire tel que par exemple l'alumine , la silice ou une silice-alumine. L'invention concerne également l'utilisation de ces catalyseurs dans les diverses réactions des opérations de raffinage à l'hydrogène des coupes d'hydrocarbures contenant entre autres des impuretés soufrées : hydrodésulfuration , hydrodésazotation , hydrodémétallation , hydrogénations , hydrodécyclisation , hydrocraquage .

D'une manière générale , les catalyseurs de l'invention peuvent être définis comme des catalyseurs non-supportés comprenant principalement une combinaison d'au moins un sulfure d'un métal du groupe VIB et d'au moins un sulfure d'un métal du groupe VIII et obtenus par une méthode qui comprend :

a) une coprécipitation de sulfures à pH maintenu à une valeur de 4,5 à 8 , de préférence de 5 à 7 , à partir de solutions aqueuses de sels solubles du ou des métaux du groupe VIII , de préférence de nitrates , de sels d'ammonium de polyanions du ou des métaux du groupe VIB et d'un

agent sulfurant aquosoluble , les proportions des réactifs mis en jeu étant telles que le rapport du nombre d'atomes de métaux du groupe VIII au nombre total d'atomes métalliques soit de 0,35 à 0,95 , de préférence de 0,50 à 0,85 , et que 5 le rapport du nombre d'atomes de soufre au nombre total d'atomes métalliques soit de 1,2 à 2,2 , de préférence proche de 2 , par exemple de 1,70 à 2,05 ;

b) une séparation du précipité obtenu des eaux-mères

c) un séchage dudit précipité , et une calcination du 10 précipité séché ;

ces diverses opérations étant effectuées sous atmosphère inerte .

Le métal du groupe VIII est plus particulièrement le nickel , le cobalt ou le fer , et le métal du groupe VIB 15 est plus particulièrement le molybdène ou le tungstène . On met en jeu avantageusement le couple nickel-molybdène , ou le couple cobalt-molybdène, ou le couple nickel-tungstène, ou encore l'association cobalt-nickel-molybdène . On préfère les associations mettant en jeu du nickel .

20 L'agent sulfurant peut être plus particulièrement du sulfure d'ammonium , ou encore un polysulfure d'ammonium ou d'hydrogène aquosoluble . C'est le plus souvent du sulfure d'ammonium .

On décrit ci-après plus en détail les conditions 25 préférées des opérations menant aux catalyseurs de l'invention .

Pour effectuer la précipitation des sulfures , on prépare une enceinte réactionnelle étanche contenant de l'eau distillée désaérée sous agitation magnétique , on la purge par un courant de gaz inerte pour éliminer l'oxygène 5 moléculaire libre , et on maintient par la suite le courant de gaz de purge , qui doit saturer le liquide réactionnel et le ciel gazeux de l'enceinte . Le gaz inerte peut être l'azote , l'hélium , le gaz carbonique ou un gaz rare . On utilise de préférence l'argon . L'enceinte est munie d'une 10 électrode de verre combinée à double jonction permettant de mesurer en permanence le pH du liquide réactionnel à 0,01 unités près . Le milieu est maintenu à une température de 0 à 50 °C , et de préférence à la température ambiante .

On fait arriver séparément dans l'enceinte les 15 réactifs , sous forme d'une solution aqueuse contenant au moins 15 % en poids de sulfure d'ammonium , d'une solution aqueuse d'un sel d'ammonium d'un polyanion du métal du groupe VIB , et d'une solution aqueuse de nitrate de l'anion divalent du métal du groupe VIII . Les débits volumi- 20 ques des solutions des réactifs sont maintenus constants et sensiblement égaux entre eux . Les concentrations des solutions des métaux des groupes VIB et VIII sont ajustées pour que le rapport du débit atomique du ou des métaux du groupe VIII au débit atomique total des métaux introduits dans 25 l'enceinte soit égal au rapport atomique des métaux du groupe VIII à la somme des métaux souhaitée pour le catalyseur final . Pendant toute la durée de l'opération , le pH est maintenu à une valeur de consigne telle qu'elle a été mentionnée plus haut , à plus ou moins 0,5 unités près , par 30 exemple par additions contrôlées séparées de solutions aqueuses d'acide nitrique ou phosphorique et de sulfure d'ammonium . Cette opération peut être réalisée manuellement ou automatiquement .

Dès le début de l'introduction simultanée des réactifs dans l'enceinte , le liquide réactionnel devient noir du fait de la précipitation de sulfures métalliques finement divisés . Le précipité peut être séparé des eaux 5 mères par filtration ou centrifugation, soit en cours d'introduction des réactifs, soit quand celle-ci est terminée . Toutefois , de manière préférée, on réalisera la séparation en cours d'addition des réactifs , par centrifugation en continu du liquide réactionnel et en recyclant les eaux- 10 mères dans l'enceinte réactionnelle . L'accélération centrifuge est alors fixée entre 560 et 2000 g , de préférence entre 600 et 1000 g .

Le précipité recueilli à l'issue de l'étape (b) de séparation est de manière préférée mis en forme , par tout 20 procédé connu de l'homme de l'art , tel que l'extrusion , le pastillage , la granulation , la coalescence en gouttes. De manière préférée , on utilise l'extrusion .

On peut à cette étape de la préparation incorporer au précipité un gel d'alumine , de silice ou de silice- 25 alumine , un liant connu de l'homme de l'art , tel que la bentonite , des porogènes , ou toute autre substance susceptible de conférer au catalyseur fini des propriétés mécaniques et/ou texturales spécifiques . La substance incorporée et le précipité sont comalaxés jusqu'à obtention 30 d'une pate homogène , à laquelle on fait subir la mise en forme par la méthode la plus adaptée . La substance incorporée peut représenter de 5 à 95% , de préférence de 20 à 60 % , en poids du catalyseur fini .

A la fin de l'étape de mise en forme , le cataly- 35 seur humide est introduit dans un four balayé par un cou-

rant de gaz inerte , de préférence le même que celui qui a été utilisé à l'étape de coprécipitation . On fixe le débit spécifique de gaz inerte entre 100 et 10000 litres par litre de précipité et par heure (TPN).

5 Le catalyseur est soumis dans le four à une étape de séchage sous gaz inerte à une température comprise entre 100 et 150 ° C jusqu'à ce que l'humidité relative du gaz de balayage dans la zone chaude du four devienne inférieure à 5% . La température du four est alors augmentée jusqu'à une
10 valeur comprise entre 300 et 600 ° C , de préférence 390 à 450 ° C , pendant 1 à 6 heures , de préférence 2 à 5 heures. Cette calcination sous gaz inerte constitue l'étape finale de préparation du catalyseur , qui est ensuite , de manière préférée , ramené à température ambiante sous gaz
15 inerte et conditionné dans un récipient étanche sous gaz inerte .

Le catalyseur ainsi préparé peut être transféré dans le réacteur catalytique d'utilisation sans prendre de précautions particulières , mais de préférence le transfert
20 s'opère à l'abri de l'air atmosphérique .

Les catalyseurs selon l'invention obtenus comme décrit ci-dessus , ont les caractéristiques physico-chimiques suivantes , mesurées dans le cas où l'on n'ajoute aucune substance lors de la mise en forme :

25 - Le rapport du nombre d'atomes de métaux du groupe VIII au nombre total d'atomes métalliques est de 0,35 à 0,95 , et de préférence de 0,5 à 0,85 .

- Le rapport du nombre d'atomes de soufre au nombre total d'atomes métalliques est de 1,2 à 2,2 , de

préférence proche de 2 , par exemple de 1,70 à 2,05 .

- La surface spécifique mesurée par sorptométrie à l'azote est de 10 à 200 m²/g , et de préférence de 40 à 60 m²/g.

5 - Le diagramme de diffraction sur poudres du rayonnement X à la longueur d'onde de la raie K_{alpha} du cuivre (0,15405 nanomètres) comporte les raies caractéristiques , au moins les quatre principales , du ou des disulfures de métaux du groupe VIB telles que par exemple
10 référencées sur la fiche 24-513A du J.C.P.D.S. ou "Joint Comitteee on Powder Diffraction Standards , International Centre for Diffraction Data " (1601 Park Lane , Swarthmore , Philadelphia , U.S.A.) pour la molybdénite , la fiche J.C.P.D.S. 8-237 pour la tungsténite . Le maximum d'inten-
15 sité diffractée pour la raie principale (002) est situé à un angle de BRAGG de 7,0 à 7,30 degrés d'arc et la largeur angulaire à mi-hauteur de cette raie est de 0,5 à 1,5 degrés sur la même échelle . Le diagramme peut comporter également les raies caractéristiques , au moins les sept
20 principales (111), (200), (210), (211), (220), (311), (320), (321), du disulfure de chacun des métaux du groupe VIII introduits dans la préparation , qui cristallisent dans le système de la pyrite , telles que par exemple référencées dans les fiches JCPDS 11-99 pour la vaesite ou
25 disulfure de nickel , JCPDS 3-0772 pour la cattiérite ou disulfure de cobalt , et JCPDS 6-0710 pour la pyrite ou disulfure de fer . La largeur angulaire à mi-hauteur de la raie principale (200) du disulfure de métal du groupe VIII majoritaire est de 0,05 à 1 degré en angles de BRAGG , et
30 de préférence de 0,15 à 0,25 degré . L'intensité diffractée au maximum de cette raie est supérieure à celle diffractée au maximum de la raie principale (002) du disulfure du

métal du groupe VIB majoritaire , et de préférence de 1 à 3 fois . La présence de monosulfures de métaux du groupe VIII peut également se manifester dans le diagramme , mais la hauteur de la raie principale (100) du monosulfure du métal 5 du groupe VIII majoritaire doit être inférieure à 5 fois (de préférence inférieure à) celle de la raie principale du disulfure du même métal du groupe VIII . La hauteur de la raie principale (110) du dioxyde du métal du groupe VIB majoritaire doit être inférieure à 0,5 fois celle de la 10 raie principale (002) du disulfure du même métal, et de préférence nulle . L'intensité diffractée au maximum d'une raie (ou hauteur de cette raie) est définie comme étant l'intensité recueillie à cet angle de BRAGG dans les conditions d'analyse , moins l'intensité moyenne recueillie 15 entre les angles de BRAGG 9 et 12 degrés dans les mêmes conditions .

Les catalyseurs de l'invention sont actifs pour toutes les réactions possibles entre l'hydrogène et un mélange d'hydrocarbures contenant des composés du soufre , 20 et en particulier les réactions d'hydrogénation , d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation, d'hydrodémétallation, d'hydrodécyclisation , d'hydrogénolyse et d'hydrocraquage .

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans d'aucune manière en limiter la portée .

25 Exemple 1

On prépare une enceinte réactionnelle étanche comprenant un ballon de verre à fond sphérique de 5 litres, muni d'un couvercle à 5 passages à joint torique téfloné , et engagé dans un combiné chauffe-ballon agitateur magné- 30 tique de marque ELECTROTHERMAL type ROTAMANTLE . L'enceinte

est reliée à un circuit d'alimentation en argon (argon U de la société l'Air Liquide) et à un circuit d'évacuation à l'évent muni d'un barboteur , d'une fiole de garde et d'un flacon laveur contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium technique . Le couvercle du ballon est muni de 5 tubes capillaires de verre à extrémité épointée pour introductions séparées goutte à goutte de solutions de réactifs . Une des pointes est reliée à un réservoir de solution aqueuse de nitrate de nickel à 6 molécules d'eau (R.P. NORMAPUR de PROLABO) , une autre à un réservoir de solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau(R.P. NORMAPUR de PROLABO), et une troisième à un réservoir de solution aqueuse de sulfure d'ammonium à 20 % poids environ (RECTAPUR de PROLABO) . Les circuits d'alimentation des ces solutions sont réalisés en tuyaux souples et comprennent une pompe péristaltique commune à trois têtes parallèles de marque MASTERFLEX . Cette disposition permet d'introduire les trois solutions dans l'enceinte réactionnelle de façon simultanée et rigoureusement au même débit volumique . La quatrième et la cinquième pointe sont reliées respectivement à un réservoir d'acide nitrique concentré (R.P. NORMAPUR de PROLABO) et à une dérivation en amont de la pompe MASTERFLEX sur le circuit de solution de sulfure d'ammonium , par l'intermédiaire de tuyaux souples en VITON engagés dans les stators de pompes péristaltiques à moteur pas à pas type MPRE de la société TACUSSEL. On équipe également l'enceinte réactionnelle d'une électrode de mesure du pH combinée à double jonction de marque INGOLD type 465 , connectée à un pH-mètre régulateur URECTRON 6 TACUSSEL , commandant la vitesse de rotation des pompes MPRE . L'ensemble constitué par l'électrode , l'U-RECTRON 6 , et les pompes MPRE commandant l'introduction dans l'enceinte de quantités contrôlées des réactifs antagonistes respectivement acide et basique que sont l'acide

nitrique et le sulfure d'ammonium permet de maintenir le pH du milieu réactionnel à la valeur que l'on souhaite . On dispose encore dans le ballon un tube de soutirage, dont l'extrêmité est proche du fond du ballon , et un tube de recyclage des eaux-mères . Le tube de soutirage est relié par un tube translucide en élastomère à l'amont d'une pompe péristaltique MASTERFLEX alimentant en amont une centrifugeuse SORVALL SS-3 automatique équipée d'un rotor de centrifugation en continu SORVALL type SZENT-GYORGYI et BLUM . La sortie aval de la centrifugeuse est reliée au tube de recyclage . Un barreau magnétique téfloné de taille convenable et de forme adaptée à la courbure du fond du ballon , entraîné par l'agitateur ROTAMANTLE , permet de maintenir le liquide réactionnel sous agitation modérée .

On remplit les réservoirs prévus à cet effet d'une solution de 75,95 g de nitrate de nickel hexahydraté dans 280 cm³ d'eau distillée , d'une solution de 19,76 g d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau dans 280 cm³ d'eau distillée , de 300 cm³ de solution de sulfure d'ammonium et de 200 cm³ d'acide nitrique concentré.

On étalonne l'électrode INGOLD à l'aide de solutions de référence de pH bien déterminé . On introduit 1400 cm³ d'eau distillée désaérée dans le ballon réactionnel, on ferme l'enceinte étanche et on la purge 30 mn par un courant d'argon à un débit de 30 litres/heure . Puis on réduit ce débit à 5 litres/heure environ .

On met en action le système de régulation du pH en fixant la valeur de consigne à 5 , à 0,5 unités près .

On met en action la centrifugeuse , en augmentant progressivement sa vitesse de rotation jusqu'à ce qu'elle

atteigne la valeur de 14000 tours par minute environ . On peut alors mettre en route la pompe de soutirage alimentant la centrifugeuse , à débit modéré , jusqu'à ce que l'eau distillée soutirée et circulant dans la centrifugeuse revienne au ballon . On attend l'établissement d'un débit de soutirage et recyclage permanent et constant et la stabilisation du pH à sa valeur de consigne .

On met en action la pompe d'introduction des réactifs , en fixant son débit à 100 cm³/heure environ , et on poursuit l'introduction des réactifs jusqu'à épuisement de la totalité des sels métalliques . On ajoute ensuite 200 cm³ d'eau distillée dans chacun des réservoirs de solutions de sels métalliques et on procède à un rinçage des circuits jusqu'à épuisement de l'eau distillée . On arrête à ce moment l'introduction des réactifs .

Dès l'introduction des réactifs dans l'enceinte , le milieu réactionnel passe au brun sombre puis au noir opaque , ce qui indique que la coprécipitation est effective . Lorsque les phases d'introduction des réactifs et de rinçage sont terminées , on surveille l'opacité du circuit de soutirage amont . Lorsque le liquide soutiré devient translucide , la phase de coprécipitation est terminée .

Le précipité humide est extrait de la centrifugeuse et disposé dans une nacelle de quartz , que l'on introduit dans un four tubulaire horizontal . Le tube laboratoire du four tubulaire est purgé par un courant d'argon qui sera maintenu aux étapes suivantes de séchage et calcination . La température du four est portée à 110 °C et maintenue à cette valeur pendant deux heures . A l'issue de cette étape de séchage , la température du four est portée à 400 °C et maintenue à cette valeur pendant deux

heures . A l'issue de cette étape de calcination , on laisse refroidir le four sous courant d'argon , puis on isole le tube laboratoire sous argon . Le tube laboratoire est ouvert dans une boîte à gants préalablement purgée à 5 l'argon et remplie d'argon , et le catalyseur calciné est broyé au mortier d'agate, puis conditionné en flacon hermétique dans cette boîte à gants .

On obtient ainsi 43 g de catalyseur A selon l'invention .

10 On procède de la même façon mais à partir d'une solution de 51,40 g de nitrate de nickel hexahydrate dans 265 cm³ d'eau distillée et d'une solution de 31,20 g d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau dans la même quantité d'eau distillée pour obtenir 44 g de catalyseur B 15 selon l'invention .

On procède de la même façon mais à partir d'une solution de 89,25 g de nitrate de nickel hexahydrate dans 250 cm³ d'eau distillée et d'une solution de 13,54 g d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau dans la 20 même quantité d'eau distillée pour obtenir 40 g environ de catalyseur C selon l'invention .

On procède de la même façon mais à partir d'une solution de 55,14 g d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau dans 240 cm³ d'eau distillée et sans ajout de 25 solution de sel de nickel pour obtenir 40 g environ de catalyseur D (comparaison) .

On procède de la même façon mais à partir d'une solution de 118,38 g de nitrate de nickel hexahydrate dans 300 cm³ d'eau distillée et sans ajout de solution de sel de

molybdène , pour obtenir 35 g environ de catalyseur E (comparaison).

On procède de la même façon mais à partir d'une solution de 29,3 g de nitrate de nickel hexahydrate dans 5 250 cm³ d'eau distillée et d'une solution de 41,49 g d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau dans la même quantité d'eau distillée pour obtenir 38 g environ de catalyseur F (comparaison).

Le tableau 1 rassemble les analyses élémentaires 10 effectuées sur les catalyseurs A à F , par la technique de fluorescence X pour le nickel et le molybdène , et par combustion pour le soufre . Il permet de constater que le rapport du nombre d'atomes de soufre au nombre total 15 d'atomes métalliques est compris entre 1,4 et 2 pour toutes les préparations selon l'invention . Le tableau 1 rassemble également les valeurs des surfaces spécifiques mesurées sur ces catalyseurs par sorptométrie à l'azote au moyen d'un appareil SORPTOMATIC de la société CARLO ERBA .

Les figures 1 à 7 rassemblent les diagrammes de 20 diffraction des rayons X obtenus pour les catalyseurs A à F, en utilisant le rayonnement émis par un tube à anticathode de cuivre et filtré à la longueur d'onde de la raie K_{alpha1} de ce métal . L'échelle des abscisses est graduée en angles de BRAGG , et les ordonnées sont en unité arbitraire d'intensité de rayonnement diffracté . Pour pouvoir 25 mieux comparer les diagrammes des divers catalyseurs, à teneur en nickel croissante, on a représenté sur les figures 1 à 4 les diagrammes des catalyseurs D, F, B et A, à la même échelle, et sur les figures 5 à 7 les diagrammes 30 des catalyseurs A, C et E à une même échelle, différente de la précédente. On peut constater sur ces figures que seuls

les catalyseurs A,B, et C ont un diagramme de diffraction correspondant à la définition particulière des catalyseurs de l'invention . Ceci est encore manifeste à l'examen du tableau 2 , qui regroupe pour les catalyseurs A à F les 5 valeurs de l'angle de BRAGG u au sommet de la raie (002) de la molybdénite , de la largeur angulaire v à mi-hauteur de cette raie , du rapport w de la hauteur de la raie principale (200) de la vaesite ou disulfure de nickel à celle de cette raie , du rapport x de la hauteur de la raie principale (110) du dioxyde de molybdène à celle de cette raie , la largeur angulaire y à mi-hauteur de la raie principale de la vaêsite et l'inverse z du rapport de la hauteur de cette dernière raie à celle de la raie principale (100) du monosulfure de nickel ou millérite.

15 Les catalyseurs A à F sont soumis à un test catalytique d'hydrorafinage et à un autre test catalytique d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène , et leur activité est comparée à celles obtenues dans ces mêmes tests pour deux catalyseurs supportés d'hydrorafinage commercialisés 20 par la société PROCATALYSE , le HR 306 à base de cobalt et de molybdène et le HR 346 à base de nickel et de molybdène, tous deux supportés sur alumine gamma . Les conditions de ces tests catalytiques sont définies au tableau 3 . Le test d'hydrorafinage permet de mesurer, en présence de thio- 25 phène, un taux d'hydrogénation du toluène X , un taux d'isomérisation du cyclohexane I , et un taux d'hydrodéacyclisation du toluène H , avec :

t: Concentration en toluène dans l'effluent
cC6: Concentration en cyclohexane dans l'effluent
mcC5: Concentration en méthyl-cyclopentane dans 30 l'effluent .
ecC5: Concentration en éthyl-cyclopentane dans l'effluent .

S2mcC5: Somme des concentrations des diméthyl-
cyclopentanes dans l'effluent .

mcC6: Concentration en méthyl-cyclohexane dans
l'effluent .

$$5 \quad \text{et } X = 100(\text{mcC6} + \text{ecC5} + \text{S2mcC5}) / (\text{t} + \text{mcC6} + \text{ecC5} + \text{s2mcC5})$$

$$I = 100(\text{mcC5}) / (\text{mcC5} + \text{cC6})$$

$$H = 100(\text{S2mcC5} + \text{ecC5}) / (\text{mcC6} + \text{ecC5} + \text{S2mcC5})$$

Le test d'hydrodésulfuration permet de mesurer la
vitesse V d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène exprimée
10 en moles transformées par seconde et par gramme de
catalyseur .

Le tableau 4 rassemble les résultats des tests
d'hydrorafinage et d'hydrodésulfuration . Il met bien en
évidence les activités d'hydrorafinage supérieures des
15 catalyseurs de l'invention A ,B et C, comparées aux cataly-
seurs de l'art antérieur HR 306 et HR 346 d'une part, et
comparées d'autre part à des catalyseurs tels que D , E,
et F , qui n'ont ni une composition ni un diagramme de
diffraction correspondant aux définitions des catalyseurs
20 de l'invention .

En ce qui concerne les activités en hydrodésulfu-
ration , les catalyseurs A à C de l'invention sont équiva-
lents , voire légèrement plus actifs que les catalyseurs de
l'art antérieur . Les catalyseurs D à F qui n'ont ni une
25 composition ni un diagramme de diffraction correspondant
aux définitions de l'invention , sont nettement moins ac-
tifs .

	Ni	Mo	S	Ni/Ni+Mo	S/Ni+Mo	s
Catalyseur	%pds	%pds	%pds	atom.	atom.	m ² /g
A	31	20,2	34,2	0,715	1,447	43
B	20,5	32,7	39,5	0,5062	1,789	38
C	43	14	37,1	0,834	1,662	40
D	0	61	36,3	0,0	1,780	78
E	64	0	33,7	1,0	0,966	12
F	12,2	42	38,6	0,322	1,869	56

	Catalyseur	u	v	w	x	y	z
		*	*				
	A	7,00	1,35	1,92	0,00	0,20	0,41
	B	7,05	1,30	0,68	0,05	0,20	0,48
	C	7,10	1,50	1,19	0,32	0,25	4,62
5	D	6,90	1,05	0,00	0,20	0,00	0,00
	E	0,00	0,00	a	a	0,00	b
	F	7,20	1,10	0,00	0,03	0,00	a
	L	7,05	0,75	0,53	25,4	a	0,55

10

* : Degrés sur l'échelle des angles de BRAGG pour la diffraction du rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre .

a : Indéterminé .

b : Infini .

TABLEAU 2

	! TEST D'HYDRORAFFINAGE	!
	! <u>Présulfuration</u> (Seulement pour	!
	! les catalyseurs supportés):	!
5	! Charge : Toluène 20 % pds	!
	! Cyclohexane 78 % pds	!
	! DMDS 2 % pds	!
	! Conditions : 6 MPa	!
	! V.V.H. = 2	!
	! H ₂ /HC = 450 Nl/l	!
10	! Injection à 200°C	!
	! 2 heures à 280 °C	!
	! " 320 "	!
	! " 350 "	!
	! <u>Test</u> :	!
15	! Identique , mais charge à 2 % pds!	!
	! de thiophène au lieu de DMDS et 6!	!
	! heures à 350 °C et V.V.H.=6 .	!
	! Analyse de l'effluent par chroma-	!
	! tographie en phase vapeur toutes	!
20	! les 30 mn .	!
	!-----!	!
	!TEST D'HYDRODESULFURATION	!
	!	!
	! Température : 257°C	!
	! Charge : H ₂ + 0,0164 %vol DBT	!
	! Pression totale : 2,4 MPa	!
25	! Durée : 15 heures	!
	!	!
	! DMDS : Diméthyl-disulfure	!
	! DBT : Dibenzothiophène	!
	!-----!	!

TABLEAU 3

	Catalyseur	X	I	H	V
					10^8 fois
	A	73,0	1,10	24,8	48
	B	56,0	1,83	30,4	33
	C	64,5	1,12	27,7	43
5	D	1,5	0,15	57,6	9,3
	E	0,1	0,01	0,5	1,7
	F	37,3	0,40	15,5	25
	HR 306	16,1	0,20	5,8	50
	HR 346	29,5	0,40	13,0	45
10	G	75,3	1,2	26,0	51
	H	70,0	1,05	24,5	44
	I	52,8	0,40	19,5	17,5
	J	65,6	0,90	23,0	39
	K	10,0	0,10	6,0	4,4
15	L	12,0	0,17	6,5	5

TABLEAU 4

Exemple 2

En procédant comme pour le catalyseur A , on prépare comme indiqué à l'exemple 1 les catalyseurs G , H , I , J , et K , mais en régulant le pH de coprécipitation à 4,5 pour G , 8 pour H , 4 pour I , 9 pour J , et sans réguler le pH pour K .

Les activités des catalyseurs G à K dans les tests catalytiques d'hydrorafinage et d'hydrodésulfuration sont indiquées également au tableau 4 , et elles peuvent être comparées à celles obtenues pour le catalyseur A selon l'invention pour la préparation duquel le pH a été régulé à la valeur 5 . On peut constater que l'établissement du pH à une valeur comprise entre 4,5 et 8 est nécessaire pour obtenir selon l'invention les catalyseurs ayant la meilleure activité dans le test d'hydrorafinage . Le maintien du pH dans les limites définies pour l'invention est particulièrement important pour obtenir des catalyseurs d'activité en hydrodésulfuration supérieure ou comparable à celle des catalyseurs de l'art antérieur .

Exemple 3

On prépare le catalyseur L en procédant comme pour le catalyseur A de l'exemple 1 , mais en effectuant la coprécipitation sans balayage de gaz inerte .

Le diagramme de diffraction des rayons X du catalyseur L est également reporté sur la figure 9, (où il peut être comparé au diagramme correspondant au catalyseur A reproduit à la même échelle : figure 8) et les caractéristiques de ce diagramme sont indiquées dans le tableau 2. Ce catalyseur est riche en dioxyde de molybdène puisque le

rapport de la hauteur de la raie principale de ce composé à celle de la raie (002) de la molybdénite est bien supérieur à 0,1 . Les activités du catalyseur L mesurées dans les tests d'hydrorafinage et d'hydrodésulfuration sont indiquées au tableau 4 . Elle sont très faibles comparées à celles obtenues pour le catalyseur A .

Cet exemple illustre donc la nécessité d'opérer la coprécipitation sous balayage de gaz inerte . Par ailleurs , si l'on calcine en présence d'un gaz réducteur ou oxydant , les sulfures métalliques ne sont pas stables .

Exemple 4

On prépare les catalyseurs A1 à A8 en procédant comme indiqué à l'exemple 1 pour le catalyseur A , mais à partir de solutions de sels métalliques décrites au tableau 5 . Leurs activités dans les tests d'hydrorafinage et d'hydrodésulfuration sont comparées à celle du catalyseur A et des catalyseurs HR 306 et 346 selon l'art antérieur au tableau 6 . Cet exemple montre que des catalyseurs préparés selon l'invention à base de différentes combinaisons d'au moins un sulfure de cobalt , de fer , et/ou de nickel , avec au moins un sulfure de molybdène et/ou tungstène présentent également un progrès par rapport aux catalyseurs supportés de l'art antérieur pour ce qui est de l'activité en hydrorafinage . Cependant , le catalyseur A2 associant le nickel et le cobalt au molybdène est le plus actif .

		! Quantité de sel métallique utili-!				
		! sée pour 280 cm ³ de solution (g) !				
! CATALYSEUR		!-----!				
!		! Mo	! W	! Ni	! Co	! Fe
5 !		! (1)	! (2)	! (3)	! (4)	! (5)
!		!-----!				
	!	!	!	!	!	!
	! A1	! 19,8	! 0,0	! 0,0	! 76,0	! 0,0
	!	!	!	!	!	!
	! A2	! 19,8	! 0,0	! 38,0	! 38,0	! 0,0
	!	!	!	!	!	!
	! A3	! 19,8	! 0,0	! 0,0	! 0,0	! 105,5
	!	!	!	!	!	!
	! A4	! 0,0	! 29,5	! 76,0	! 0,0	! 0,0
	!	!	!	!	!	!
10	! A5	! 0,0	! 29,5	! 0,0	! 76,0	! 0,0
	!	!	!	!	!	!
	! A6	! 0,0	! 29,5	! 38,0	! 38,0	! 0,0
	!	!	!	!	!	!
	! A7	! 0,0	! 29,5	! 0,0	! 0,0	! 105,5
	!	!	!	!	!	!
	! A8	! 9,9	! 14,8	! 76,0	! 0,0	! 0,0
	!	!	!	!	!	!

- (1) : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ PM=1235,86
 15 (2) : $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ PM=3162,64
 (3) : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ PM=290,80
 (4) : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ PM=291,05
 (5) : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ PM=404,0

TABLEAU 5

	! CATA-	! X	! I	! H	! V	!
	! LYSEUR	!	!	!	! 10 ⁸ fois	!
	!	!	!	!	!	!
	! HR 306	! 16,1	! 0,2	! 5,8	! 50	!
	! HR 346	! 29,5	! 0,4	! 13,0	! 45	!
	!	!	!	!	!	!
5	! A	! 73,0	! 1,1	! 25,0	! 48	!
	!	!	!	!	!	!
	! A1	! 65,0	! 1,0	! 22,0	! 50	!
	! A2	! 75,0	! 1,15	! 24,0	! 50	!
	! A3	! 55,0	! 0,7	! 20,0	! 29	!
	! A4	! 71,2	! 1,0	! 24,0	! 46	!
10	! A5	! 62,5	! 0,8	! 22,0	! 36	!
	! A6	! 72,3	! 1,1	! 25,0	! 48	!
	! A7	! 51,0	! 0,5	! 18,0	! 26	!
	! A8	! 72,0	! 1,05	! 25,0	! 48	!
	!	!	!	!	!	!
	! A9	! 63,0	! 0,8	! 22,0	! 34	!
15	! A10	! 66,0	! 1,2	! 26,0	! 36	!
	! A11	! 72,0	! 1,0	! 25,0	! 45	!
	! A12	! 74,0	! 1,2	! 28,0	! 50	!
	!	!	!	!	!	!
	! A13	! 19,0	! 0,3	! 8,0	! 46	!
	! A14	! 13,0	! 0,2	! 7,0	! 20	!
	!	!	!	!	!	!

Exemple 5

On prépare comme à l'exemple 1 pour le catalyseur A , les catalyseurs A9 , A10 , A11 et A12, mais en partant respectivement de sulfate de nickel hexahydrate et de chlorure de nickel hexahydrate au lieu de nitrate de nickel hexahydrate , de dimolybdate d'ammonium et du sel d'ammonium de l'acide phosphomolybdique au lieu d'heptamolybdate d'ammonium . Les quantités de sel sont déterminées de façon à mettre en jeu à chaque fois le même nombre d'atomes de nickel et de molybdène que pour la préparation du catalyseur A . Les catalyseurs finis ont le même rapport du nombre d'atomes de nickel au nombre total d'atomes métalliques que le catalyseur A , mais A9 contient du soufre lié sous forme de sulfates , A10 contient du chlore et A12 contient du phosphore .

Les catalyseurs A9 à A12 sont évalués dans les tests catalytiques d'hydrorafinage et d'hydrodésulfuration et comparés au catalyseur A et aux catalyseurs HR 306 et HR 346 de l'art antérieur . Les résultats obtenus sont présentés au tableau 6 .

On peut constater que les catalyseurs A9 et A10 sont un peu moins actifs que A , que A11 lui est équivalent et que A12 a une activité supérieure. Les catalyseurs A9 à A12 sont cependant tous plus actifs en hydrorafinage que les catalyseurs de l'art antérieur , et comparables à supérieurs en hydrodésulfuration. Ces résultats illustrent le fait que la nature du sel soluble du ou des métaux du groupe VIII n'a pas une influence très importante sur la qualité du catalyseur préparé selon l'invention , quoique toutefois l'on préfère le nitrate de nickel . Quant au choix du sel d'ammonium de polyanion du ou des métaux du

groupe VIB , on peut utiliser de préférence un sel d'un hétéropolyanion phosphoré , en particulier pour augmenter les propriétés acides du catalyseur .

Exemple 6

- 5 On prépare une solution de 76 g de nitrate de cobalt hexahydrate dans 300 cm³ d'eau distillée et une solution de 19,8 g d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau dans 300 cm³ d'eau distillée . les deux solutions sont portées à 70 °C , puis mélangées . Le mélange
- 10 est introduit lentement dans un ballon sous agitation vigoureuse contenant 500 cm³ de sulfure d'ammonium en solution aqueuse à 20 % poids, maintenu à 70 °C . Lorsque l'introduction est terminée , on maintient le ballon sous agitation à 70 °C jusqu'à évaporation totale du liquide .
- 15 Le produit sec est recueilli , chauffé depuis l'ambiante jusqu'à 400 °C en 250 mn , maintenu à 400 °C pendant 4 heures , puis refroidi jusqu'à l'ambiante , le tout sous un courant d'H₂ contenant 3% en volume d'H₂S . A l'issue de cette resulfuration , le solide est balayé par un courant
- 20 d'azote , puis d'argon , puis conditionné sous argon . On recueille ainsi 40 g environ du catalyseur A13 préparé selon la méthode "HSP" originale décrite par Topsoe et coll. pour préparer des sulfures mixtes de cobalt et molybdène .
- 25 On prépare dans un ballon une solution de 7,6 g de nitrate de cobalt hexahydrate et 1,98 d'heptamolybdate d'ammonium à 4 molécules d'eau dans 1 litre d'eau distillée désaérée . La solution est vigoureusement agitée et chauffée à 100 °C . On y ajoute lentement 400 cm³ d'une solution
- 30 de sulfure d'ammonium à 2 % poids . Lorsque l'addition est terminée, on procède comme précédemment à une évaporation ,

puis à une resulfuration du résidu sec sous un courant d'hydrogène à 15 % vol. d'H₂S . On obtient de cette façon environ 4 g de catalyseur A14 préparé selon la variante de la méthode "HSP" décrite par Breysse et coll.

5 Les catalyseurs A13 et A14 sont soumis aux tests d'hydrorafinage et d'hydrodésulfuration . Les résultats obtenus ont été reportés au tableau 6 et peuvent être comparés à ceux obtenus pour le catalyseur A1 préparé par la méthode selon l'invention . Les catalyseurs A1 , A13 et
10 A14 ont la même composition élémentaire . Les catalyseurs A1 et A14 ont des activités en hydrodésulfuration comparables , mais A1 est beaucoup plus actif en hydrorafinage . Le catalyseur A13 est le moins actif dans les deux tests .

15 On démontre par cet exemple que la méthode de préparation de l'invention , différente dans ses modalités de la méthode "HSP" , conduit à des catalyseurs très supérieurs à ceux connus antérieurement . Parmi les méthodes connues de l'art antérieur , la méthode "HSP" est
20 pourtant la plus proche de la méthode de préparation de l'invention .

Exemple 7

50 g de catalyseur A préparé comme à l'exemple 1 en incluant une étape d'extrusion pour obtenir des parti-
25 cules cylindriques de diamètre 0,8 mm et de longueur moyenne 5 mm , sont introduits à l'abri de l'air atmosphérique dans le réacteur tubulaire d'une unité pilote de type CATATEST , commercialisée par la société GEOMECHANIQUE . Un tel appareil est conçu pour la réalisation d'essais d'hy-
30 drorafinage catalytique de coupes pétrolières réelles , à

petite échelle , mais aux conditions opératoires industrielles et en continu .

Après purge à l'azote sec , le CATATEST est pressurisé à 6 MPa sous hydrogène pur . Le débit d'hydrogène est fixé à 100 l/h (TPN) ; et la température des coquilles chauffantes est augmentée à raison de 10 °C par minute environ . Lorsque la température du réacteur atteint 150 °C, on alimente l'unité par une charge de gas-oil moyen, préalablement soutirée à la colonne de distillation des effluents liquides d'une unité de cokéfaction retardée . Ce gas-oil a un point initial de 160 °C et un point final de 350 °C , une teneur en soufre de 0,5 % pds environ , et une teneur en azote de 0,05 % poids environ . Il est aussi caractérisé par un indice de brome (IBr) de 20(en g/100g) et un indice de cétane de 40 , indicatifs d'un degré élevé d'insaturation des liaisons carbone-carbone . L'utilisation de ce gas-oil comme base de carburants diesel et/ou fuel domestique requiert habituellement un hydrotreatment sévère réalisant au moins 90 % de désulfuration , 75% de désazotation , 95 % de réduction de l'IBr (hydrogénation des oléfines) et augmentant l'indice de cétane à une valeur supérieure à 45 . Le catalyseur HR 346 selon l'art antérieur permet de réaliser ces performances sur ce gas-oil en fixant par exemple la vitesse volumique horaire (V.V.H) à 3 litres de charge par litre de catalyseur et par heure , à la température de 360 °C et à la pression totale de 6 MPa .

Pour le présent exemple , on fixe le débit de gas-oil à l'entrée du CATATEST à 500 ml/h , le débit d'hydrogène alimenté à 200 l/h , et on augmente la température du réacteur à raison de 10 °C/mn jusqu'à 360 °C, température que l'on maintient par la suite uniforme dans tout le réacteur . Le gas-oil hydrotraité produit pendant les 24

premières heures de stabilisation, est éliminé, puis les recettes liquides cumulées sont prélevées toutes les deux heures, traitées à l'oxyde de zinc finement divisé pour éliminer le sulfure d'hydrogène dissous et analysées. On agit sur le débit d'alimentation en gas-oil pour obtenir dans les recettes une teneur résiduelle en azote de 0,0120% pds : cette performance est atteinte pour un débit de 600 ml/h, soit une V.V.H. de 12. Par ailleurs, la teneur en soufre résiduelle est de 0,20 % pds, l'indice de brome est inférieur à 1, et l'indice de cétane dépassé 50.

Par comparaison au catalyseur HR 346, le catalyseur A selon l'invention permet donc d'atteindre les plus difficiles des spécifications requises pour l'utilisation de ce gas-oil en diminuant d'un facteur 4 le volume de catalyseur nécessaire, sans changer les conditions opératoires.

On a également procédé en réglant le débit de gas-oil à l'entrée du CATATEST pour obtenir une teneur en soufre résiduelle de 0,05 % pds en sortie. Cette valeur a été atteinte pour un débit de 170 ml/h, soit une V.V.H. de 3,4. Cependant, la teneur résiduelle en azote était de 0,0010 % pds, et l'indice de cétane avait atteint la valeur de 70 environ. Selon cette procédure, l'utilisation du catalyseur selon l'invention permet un gain de 10 à 12 % en volume de catalyseur seulement par rapport au catalyseur de l'art antérieur pour réaliser 90 % de désulfuration du gas-oil, mais les autres qualités du produit raffiné sont très améliorées, au point que l'on trouverait un grand avantage dans la pratique industrielle à l'utiliser en mélange avec d'autres coupes moins raffinées pour constituer un produit rencontrant globalement les spécifications requises.

REVENDICATIONS

1)- Catalyseur d'hydrotraitement comprenant principalement une combinaison d'au moins un sulfure d'un métal du groupe VIB et au moins un sulfure d'un métal du groupe 5 VIII, caractérisé en ce qu'il est obtenu par une méthode qui comprend les opérations suivantes :

- a) coprécipitation de sulfures , à pH maintenu à une valeur de 4,5 à 8 , à partir de solutions aqueuses d'au moins un sel soluble du ou des métaux du groupe VIII , d'au 10 moins un sel d'ammonium de polyanion du ou des métaux du groupe VIB , et d'au moins un agent sulfurant aquosoluble , les proportions de réactifs mis en jeu étant telles que le rapport du nombre d'atomes de métaux du groupe VIII au nombre total d'atomes métalliques soit de 0,35 à 0,95 et 15 le rapport du nombre d'atomes de soufre au nombre total d'atomes métalliques soit de 1,2 à 2,2 ;
 - b) une séparation du précipité obtenu des eaux-mères;
 - c) un séchage dudit précipité ; et
 - d) une calcination du précipité séché ;
- 20 ces diverses opérations étant effectuées sous atmosphère inerte .

2) Catalyseur selon la revendication 1 , caractérisé en ce que, pendant la coprécipitation (a), le pH est maintenu à une valeur de 5 à 7 .

25 3) Catalyseur selon la revendication 1 ou 2 , caractérisé en ce que le pH est régulé à 0,5 unités près .

4) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 , caractérisé en ce que , comme sel soluble du ou des métaux

du groupe VIII , on utilise le nitrate du cation divalent.

5) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 , caractérisé en ce que l'agent sulfurant est une solution aqueuse de sulfure d'ammonium .

5 6) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel , le cobalt et le fer , et en ce que le métal du groupe VIB est choisi parmi le molybdène et le tungstène .

10 7) Catalyseur selon la revendication 6 , caractérisé en ce que le métal du groupe VIII est le nickel .

8) Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 , caractérisé en ce que la coprécipitation (a) est effectuée à une température de 0 à 50 °C .

15 9) Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce la séparation (b) est réalisée en continu pendant la coprécipitation (a).

20 10) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 , caractérisé en ce que la méthode d'obtention comprend en outre une opération de mise en forme du précipité séparé en (b) .

25 11) Catalyseur selon la revendication 10 , caractérisé en ce que , au moment de la mise en forme , on incorpore au moins un oxyde non-réductible choisi parmi les alumines , les silices et les silice-alumines, un liant ou un porogène, en une proportion de 5 à 95 % en poids par rapport au poids du catalyseur fini .

12) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 , caractérisé en ce que lesdits sulfures correspondent à une stœchiométrie de deux atomes de soufre par atome de métal et à la structure cristallographique de la molybdénite pour le ou les sulfures de métal du groupe VIB et à celle de la pyrite pour le ou les sulfures de métal du groupe VIII .

13) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique, mesurée par sorptométrie à l'azote , de 10 à 200 m²/g.

10 14)- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce qu'il présente un diagramme de diffraction sur poudres du rayonnement X à la longueur d'onde de la raie K_{alpha} du cuivre comportant au moins les quatre raies principales caractéristiques du ou des disulfures de 15 métaux du groupe VIB , le sommet de la raie notée (002) en indices de MILLER étant située à un angle de BRAGG de 7,0 à 7,30 degrés et sa largeur angulaire à mi-hauteur étant de 0,5 à 1,5 degrés , comportant également au moins les sept 20 raies principales du disulfure de chacun des métaux du groupe VIII mis en jeu , la largeur angulaire à mi-hauteur de la raie la plus intense notée (200) en indices de MILLER du disulfure de métal du groupe VIII majoritaire étant de 0,05 à 1 degré , l'intensité diffractée au sommet de cette 25 raie étant supérieure à celle diffractée au sommet de la raie (002) du disulfure majoritaire de métal du groupe VIB, ce diagramme de diffraction étant tel que, si les raies caractéristiques d'un monosulfure de métal du groupe VIII se manifestent, la hauteur de la raie principale (100) est inférieure à 5 fois celle de la raie principale (200) du 30 disulfure du même métal, et tel que, si les raies caractéristiques du dioxyde du métal du groupe VIB majoritaire se

manifestent , la hauteur de la raie principale (110) de ce dioxyde soit inférieure à 0,5 fois celle de la raie principale (002) du disulfure du même métal .

15) Utilisation d'un catalyseur selon les revendications 1 à 14 dans les réactions d'hydrorafinage de charges d'hydrocarbures contenant du soufre .

PL.13

FIG.1

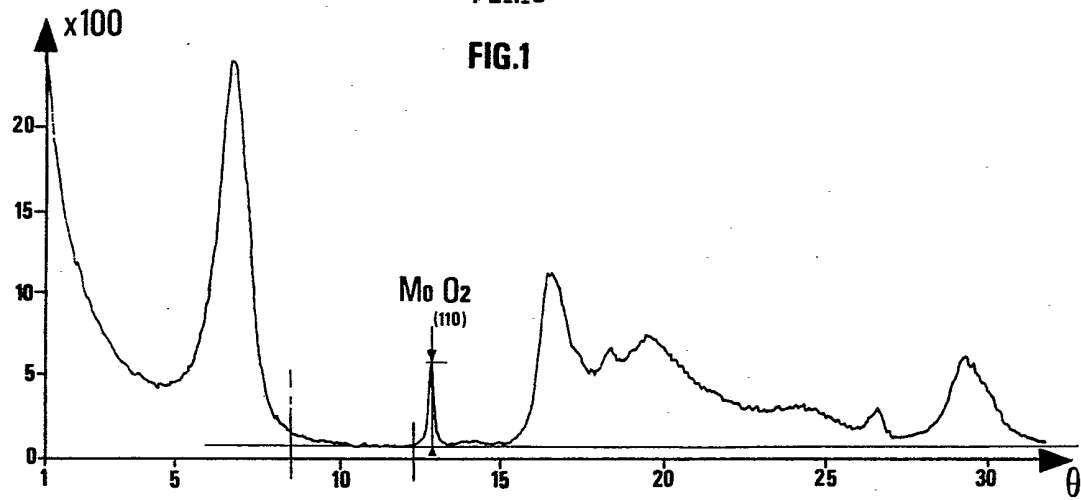


FIG.2

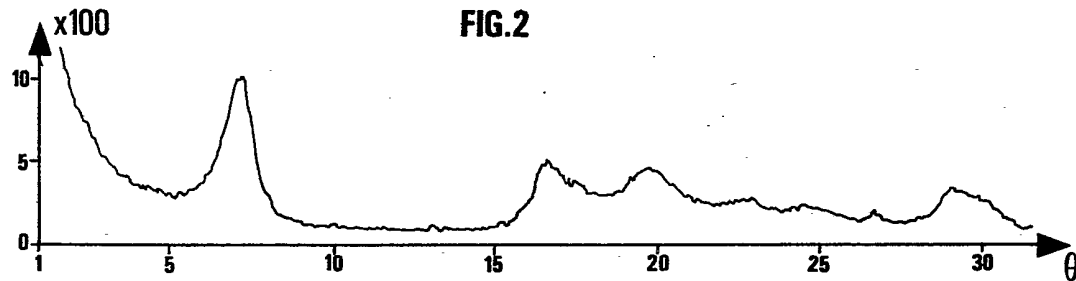


FIG.3

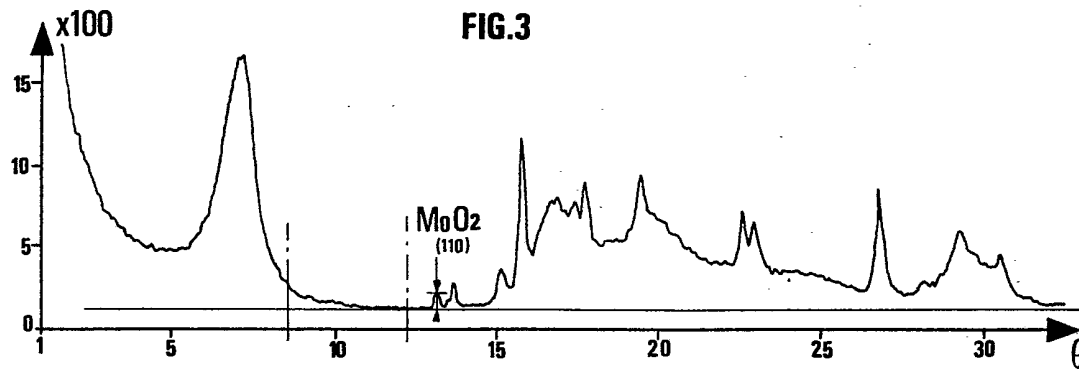
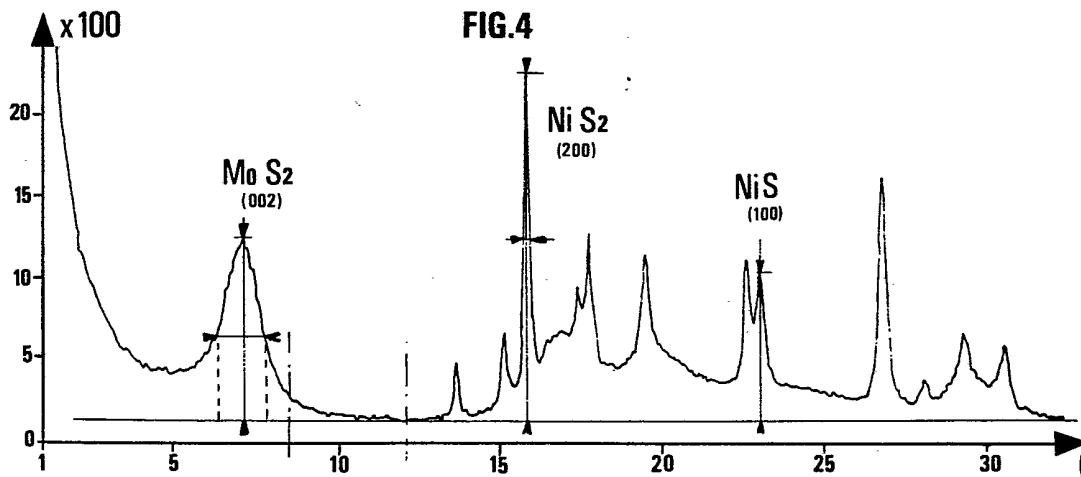


FIG.4



PL.II.3
FIG.5

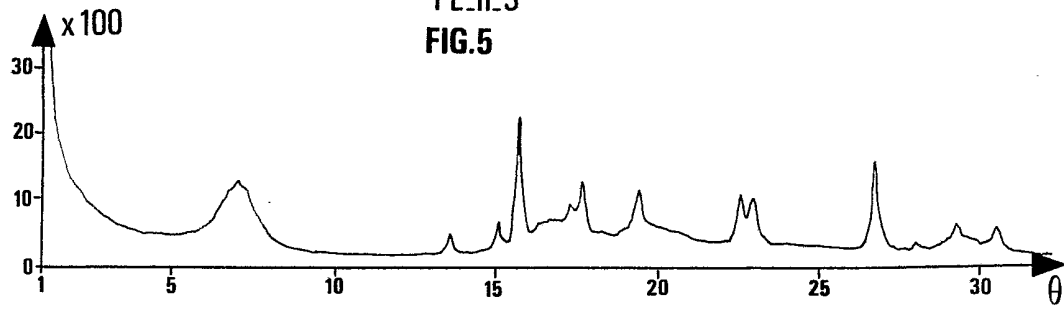


FIG.6

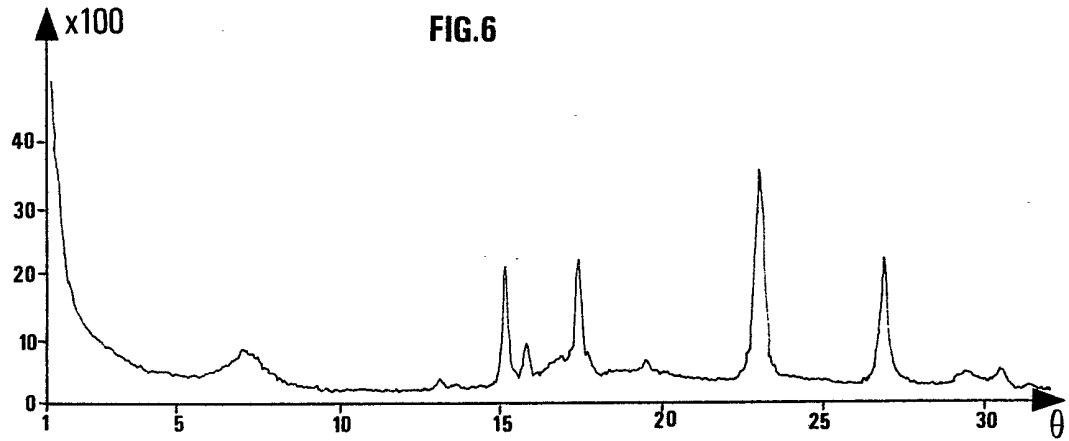
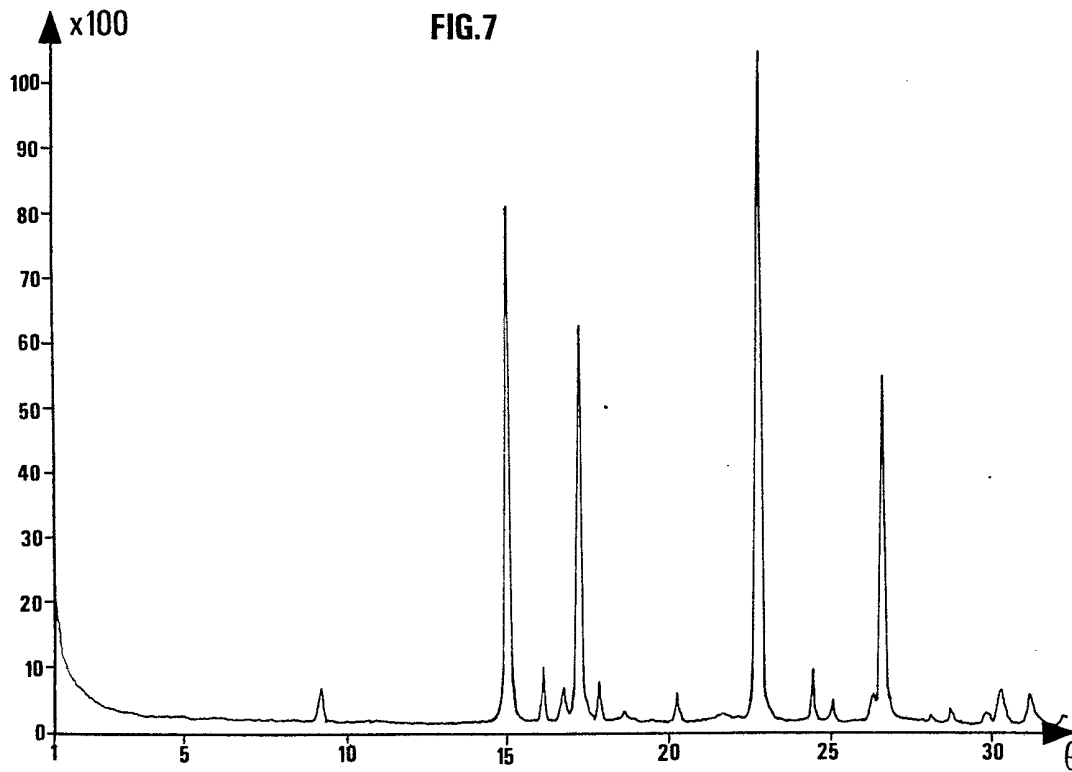


FIG.7



PL.III.3
FIG.8

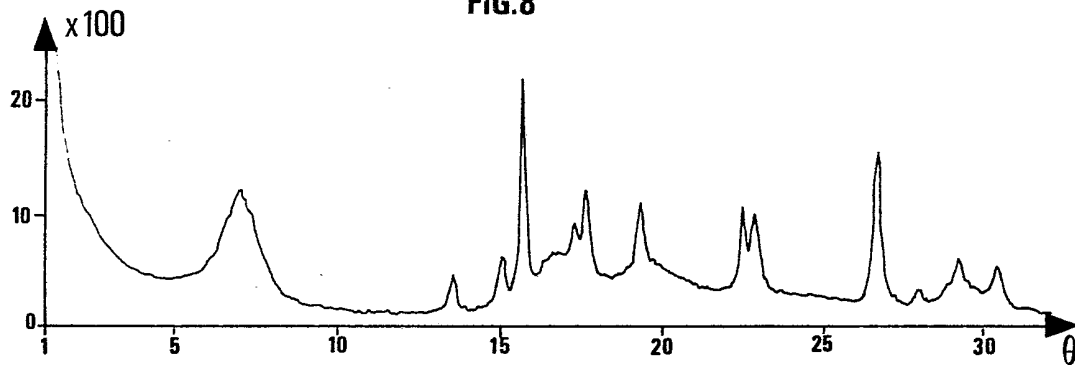


FIG.9

