

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/091789 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01J 37/20

PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/000768

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international : 26 mars 2004 (26.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/04261 7 avril 2003 (07.04.2003) FR

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet  
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,  
RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Déposant : ATOFINA [FR/FR]; 4-8, Cours Michelet,  
F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BRUN,  
Claude [FR/FR]; Clos Saint Pierre, F-64320 Idron (FR).  
FREMY, Georges [FR/FR]; Chemin du Coulomme,  
F-64300 Sauveterre de Bearn (FR). HUMBLOT, Francis  
[FR/FR]; 720, Route de Tus, F-64300 Lanneplaa (FR).

(74) Mandataire : GRANET, Pierre; Atofina, Département  
Propriété Industrielle, 4-8, Cours Michelet - La Défense 10,  
F-92091 La Défense Cedex (FR).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR TREATING HYDROPROCESSING CATALYSTS WITH AN ORTHOPHTHALATE AND SULPHU-  
RATION METHOD USING THE SAME

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT PAR UN ORTHOPHTALATE ET  
PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT EN OEUVRE

(57) Abstract: The invention relates to a method for impregnating a hydroprocessing metal catalyst in the oxide form with at least one orthophthalate, either dissolved or dispersed in a liquid. The invention further relates to a method for sulphuration of a hydroprocessing metal catalyst in the oxide form, comprising a) an impregnation step as above followed by b) a step for bringing the catalyst treated thus into contact with a sulphuration agent and c) a step for bringing into contact with hydrogen, where step b) is followed by step c) or steps b) and c) are carried out simultaneously.

(57) Abrégé : Procédé d'imprégnation d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, avec au moins un orthophthalate éventuellement dissous ou dispersé dans un liquide. Procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant - a) l'étape d'imprégnation selon le dit procédé, suivie de - b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène; l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant réalisées simultanément.



WO 2004/091789 A1

**PROCEDE D'IMPREGNATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT  
PAR UN ORTHOPHTALATE ET PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT  
EN OEUVRE**

5 La présente invention concerne le domaine de l'hydrotraitement des charges hydrocarbonées dans les raffineries. Elle a pour objet un procédé de traitement des catalyseurs utilisables à cet effet, et sa mise en oeuvre dans un procédé de sulfuration desdits catalyseurs.

Les charges hydrocarbonées, telles que les fractions pétrolières issues de  
10 l'unité de distillation atmosphérique ou de distillation sous vide des raffineries, font l'objet d'un traitement à l'hydrogène destiné notamment à réduire la teneur en composés organosoufrés (tels que les sulfures, thiophènes, benzothiophènes, dibenzothiophènes et leurs dérivés), en composés azotés, et/ou en composés oxygénés. Un tel traitement est appelé hydrotraitement et s'effectue généralement  
15 sur des fractions pétrolières sous forme liquide mises en oeuvre à une température comprise entre 300 et 400°C et à une pression allant de 10 à 250 bars.

Les catalyseurs d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées concernés par la présente invention, sont donc utilisés, dans des conditions appropriées, pour convertir, en présence d'hydrogène, les composés organosoufrés en hydrogène  
20 sulfuré (opération appelée hydrodésulfuration ou HDS), les composés organoazotés en ammoniac (opération désignée par hydrodéazotation ou HDN), et/ou les composés oxygénés en eau et en hydrocarbures (opération connue sous le terme d'hydrodéoxygénation ou HDO).

Ces catalyseurs sont généralement à base de métaux des groupes VI B et  
25 VIII de la classification périodique des éléments, tels que le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. Les catalyseurs d'hydrotraitement les plus courants sont formulés à partir des systèmes cobalt-molybdène (Co-Mo), nickel-molybdène (Ni-Mo) et nickel-tungstène (Ni-W), ou à partir d'un système comprenant une combinaison de ces métaux, sur des supports minéraux poreux tels que des  
30 alumines, des silices, des silices-alumines et des zéolithes.

Ces catalyseurs fabriqués industriellement à des tonnages très importants sont fournis à l'utilisateur, notamment aux raffineurs, sous leurs formes oxydes (par exemple les catalyseurs oxydes de cobalt-oxyde de molybdène sur alumine

symbolisés par l'abréviation : Co-Mo/alumine). Ils ne sont toutefois actifs dans les opérations d'hydrotraitement que sous forme de sulfures métalliques. C'est pourquoi, avant d'être utilisés, ils doivent être préalablement soumis à une étape d'activation, comprenant une sulfuration en présence d'hydrogène.

5 Cette étape d'activation, encore appelée sulfuration, est donc une étape importante pour améliorer les performances des catalyseurs d'hydrotraitement, notamment en ce qui concerne leur activité et leur stabilité dans le temps, et beaucoup d'efforts ont été consacrés à améliorer les procédures de sulfuration.

Les procédures industrielles de sulfuration des catalyseurs sont souvent effectuées sous pression d'hydrogène avec des charges hydrocarbonées liquides  
10 contenant déjà des composés organosoufrés comme agents sulfurants, telles que celles déjà disponibles dans la raffinerie. Cette méthode présente toutefois des inconvénients importants, liés à la nécessité de démarrer les sulfurations à basse température, et de les mener lentement pour obtenir une sulfuration complète des  
15 catalyseurs à température élevée.

Des additifs soufrés ont été proposés pour améliorer la sulfuration des catalyseurs. La méthode consiste à incorporer un composé sulfuré (dénommé spiking agent) à une charge telle qu'un naphta ou à une coupe particulière telle qu'un VGO (vacuum gas oil) ou un SRGO (Straight Run Gas Oil) qui est un gazole issu  
20 directement de l'unité de distillation atmosphérique.

On connaît ainsi, notamment par le brevet EP 64429, l'utilisation de DiMéthylDiSulfure (de formule  $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ , également dénommé DMDS) pour la sulfuration des catalyseurs. Dans ce but, on introduit le DMDS (additionné à une charge hydrocarbonée liquide) et de l'hydrogène dans les réacteurs industriels  
25 d'hydrotraitement chargés avec les catalyseurs correspondants, cela après interruption de la réaction d'hydrotraitement. Une telle technique d'introduction de l'agent de sulfuration dans le réacteur industriel d'hydrotraitement, est qualifiée d'"in situ".

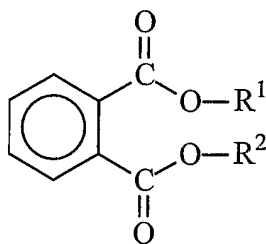
Plus récemment, on a développé de nouvelles techniques de sulfuration de  
30 catalyseurs comprenant deux étapes. Le brevet EP 130850 décrit une telle technique. Dans une première étape, dite "ex-situ", le catalyseur est préactivé en l'absence d'hydrogène, à l'extérieur de la raffinerie, par un traitement comprenant une imprégnation par un agent sulfurant, en l'espèce un polysulfure organique. La

sulfuration complète du catalyseur est effectuée dans le réacteur industriel d'hydrotraitement, en présence d'hydrogène sans ajout additionnel d'agent de sulfuration. La présulfuration "ex-situ" dispense le raffineur d'injecter l'agent sulfurant au cours de la sulfuration du catalyseur, en présence d'hydrogène.

5 S'agissant du DMDS, la demande EP 1046424 enseigne que l'addition à celui-ci d'un ester de l'acide orthophtalique, en vue de la sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement, permet encore d'améliorer l'activité des catalyseurs ainsi activés, notamment en hydrodésulfuration. Ce document précise que l'introduction de l'orthophtalate doit dans ce but se faire simultanément à celle du  
10 DMDS, et qu'un tel procédé peut trouver à s'appliquer aussi bien in-situ (conformément à l'exemple illustré) que ex-situ.

Il a à présent été trouvé que l'introduction séquentielle de l'orthophtalate, puis du DMDS, permet une activation des catalyseurs d'hydrotraitement résultant en une activité améliorée de ces derniers.

15 La présente invention a donc pour objet en premier lieu un procédé de traitement d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, caractérisé en ce qu'il consiste en sa mise en contact, en l'absence d'un composé soufré, avec au moins un composé choisi parmi l'acide orthophtalique, l'anhydride phtalique ou l'ester de formule générale (I) :



20

dans laquelle les symboles  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

25 La mise en contact peut se faire par pulvérisation de l'ester de formule (I) à l'état liquide sur une charge du catalyseur à traiter par tout dispositif approprié, par exemple par un mélangeur bicône ou un mélangeur rotatif. L'acide orthophtalique, l'anhydride phtalique et, le cas échéant, l'ester de formule (I), peuvent être

pulvérisés après leur mise en solution dans un solvant de point d'ébullition inférieur à 200°C, de préférence inférieur à 180°C ; dans ce cas on procède à l'évaporation du solvant par chauffage. L'ester de formule (I) peut également être pulvérisé après sa mise en émulsion dans l'eau par tout agent dispersant ou  
5 émulsifiant approprié.

On peut utiliser comme solvant les solvants organiques, tels que les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou alicycliques, ou encore tels que les alcools, les éthers, les cétones.

On préfère mettre en contact avec le catalyseur un ester de formule générale  
10 (I). On préfère dans ce cas appliquer l'ester de formule générale (I) en solution dans le toluène.

Les esters d'acide orthophtalique préférés selon l'invention sont ceux dans lesquels les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone et, plus particulièrement, l'orthophtalate de diméthyle, l'orthophtalate de diéthyle et l'orthophtalate de bis (2-éthylhexyle) en raison  
15 de leur accessibilité industrielle et de leur coût modéré.

L'orthophtalate de diéthyle est plus particulièrement préféré.

La quantité d'ester de formule (I) imprégné sur le catalyseur est liée à la capacité d'absorption de ce dernier, et est généralement comprise entre 1 et 60 %, de préférence entre 5 et 50 % (exprimée en poids d'ester rapportée au poids de catalyseur sous forme oxyde). Sauf indication contraire, les pourcentages employés dans le présent texte sont des pourcentages en poids.  
20

Le catalyseur métallique d'hydrotraitement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est généralement un catalyseur à base d'oxydes de molybdène, tungstène, nickel et/ou cobalt, déposés sur un support minéral poreux.  
25

On préfère plus particulièrement utiliser comme catalyseur un mélange d'oxydes de cobalt et de molybdène, un mélange d'oxydes de nickel et de molybdène ou un mélange d'oxydes de nickel et de tungstène, ce mélange d'oxydes étant supporté par une alumine, une silice ou silice-alumine.

30 La présente invention a également pour objet un procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant :

- a) une étape de traitement de ce dernier telle que définie précédemment, suivie de

- b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de

- c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène ;

l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant  
5 réalisées simultanément.

On peut utiliser comme agent de sulfuration tout agent de sulfuration connu de l'homme du métier, tel qu'une charge hydrocarbonée à hydrodésulfurer, éventuellement additionnée d'un composé soufré tel que le sulfure de carbone, un sulfure, disulfure ou polysulfure organique, un composé thiophénique ou une  
10 oléfine soufrée.

On préfère mettre en œuvre comme agent de sulfuration le DMDS, compris à raison de 0,5 à 5%, de préférence de 1 à 3% dans une charge hydrocarbonée.

La quantité d'agent de sulfuration à utiliser est généralement liée à la stoechiométrie des formes stables des sulfures métalliques devant être obtenus  
15 pour l'activation du catalyseur d'hydrotraitement, et à la quantité de catalyseur à sulfurer. Cette quantité d'agent de sulfuration, qui peut être déterminée sans effort excessif par l'homme du métier moyennant des essais répétés, est généralement, dans la pratique, compris entre 10 % et 50 % (correspondant au rapport du poids équivalent de soufre de l'agent sulfurant sur le poids de catalyseur).

20 Selon une première variante préférée du procédé de sulfuration selon l'invention, l'étape a) est mise en œuvre dans un dispositif de mélange approprié, et le produit obtenu est sulfuré dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c). On peut utiliser pour l'étape a) tout dispositif approprié, par exemple un mélangeur bicône ou un mélangeur rotatif. La  
25 sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « in situ ».

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, l'étape a) et la mise en contact du catalyseur obtenu avec l'agent de sulfuration (conformément à l'étape b) ) sont mises en œuvre dans deux dispositifs de mélange appropriés, identiques ou différents, tels qu'un mélangeur du type précédent. L'étape c) est  
30 alors réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement. La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « ex situ ».

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, l'étape a) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, et est suivie de la sulfuration du

5 catalyseur ainsi traité dans le même réacteur par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c). La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « in situ ».

Les autres conditions de mise en œuvre de la sulfuration du catalyseur, telles  
5 que celles relatives aux températures à adopter, au temps nécessaire ou encore au débit de l'agent de sulfuration ou la pression d'hydrogène sont celles normalement connues de l'homme du métier.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif de l'invention, et ne sauraient être utilisés pour en limiter la portée.

10

### **Exemple 1 :** (comparatif) Sulfuration du catalyseur avec le DMDS

#### *1.1. Mise en oeuvre de la sulfuration :*

On utilise un réacteur cylindrique en acier inoxydable (volume interne de 120  
15 ml) placé dans un four, et un catalyseur commercial d'hydrodésulfuration, supporté sur alumine et comprenant 3,3 % de cobalt et 8,6 % de molybdène (sous forme d'oxydes).

On place 40 ml (31 g) du catalyseur dans le réacteur entre deux couches de  
20 carbure de silicium (SiC), agent inerte favorisant la distribution homogène des flux gazeux et liquides, et servant également de tampon thermique.

Après séchage sous débit d'azote à 150 °C, le catalyseur est mouillé (à cette même température) avec un gazole issu de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut (Straight Run GasOil dénommé ci-après SRGO) et présentant les caractéristiques rassemblées dans le tableau suivant :

25

**Tableau 1**

Type de charge		SRGO
Densité 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0,8741
Azote	ppm	239
Soufre	% pds	1,1
ASTM D86		
P.I.	°C	227,3
5 % vol.	°C	274,5
10 % vol.	°C	292,0
30 % vol.	°C	315,5
50 % vol.	°C	332,0
70 % vol.	°C	348,0
90 % vol.	°C	367,0
95 % vol.	°C	373,0
P.F.	°C	373,7

5       Après avoir mis le réacteur sous pression d'hydrogène, on injecte le DMDS avec un débit de 1,05 g/h dans le SRGO. La sulfuration au DMDS est réalisée dans les conditions suivantes :

- 30 bars de pression d'hydrogène
- rapport : débit d'hydrogène (exprimé en litre, mesuré dans les conditions normales de température et de pression) / débit de SRGO (exprimé en litre) égal à 250 NI/l
- vitesse volumique horaire (rapport du débit volumique du SRGO au volume du catalyseur) VVH = 2 h<sup>-1</sup>
- montée en température de 150°C à 220°C à raison de 30°C / heure
- 15 - palier de température à 220°C, maintenu jusqu'à l'obtention de 0,3% en volume d'H<sub>2</sub>S dans les gaz de sortie du réacteur ;
- montée en température à 320°C à raison de 30°C/h ;
- palier de 14 heures à 320 °C

En sortie du réacteur, après passage dans un séparateur gaz-liquide, la phase liquide est recyclée en amont du réacteur catalytique.

La durée totale de sulfuration est de 24 heures.

Le catalyseur est récupéré, lavé et séché sous débit d'azote.

5

*1.2. Test de l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène :*

L'activité du catalyseur activé (ou sulfuré) conformément au point 1.1. précédent est testée dans la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène.

10 Cette réaction, mise en oeuvre en présence d'hydrogène, a pour effet de convertir le thiophène en des produits hydrocarbonés tels que le butadiène, le butane, le butène, avec formation simultanée de H<sub>2</sub>S. L'activité du catalyseur dans cette réaction est représentative de son activité pour l'hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées.

15 Une partie du catalyseur activé conformément au 1.1. est broyée sous argon pour obtenir des particules de 0,2 à 0,5 mm que l'on mélange avec du carbure de silicium (SiC).

On place 15 mg de ce mélange dans un réacteur tubulaire en verre de 10 ml.

20 On alimente ce réacteur, porté à une température de 400°C, avec :

- un débit d'hydrogène égal à 5,4 N l/heure, et
  - du thiophène à une pression partielle de 8 kPa, correspondant à un débit massique de 1,5 g/h,
- pour une pression totale de 101 kPa.

25 L'activité du catalyseur est déterminée par la constante de vitesse  $k$  de la réaction par gramme de catalyseur, et exprimée en terme d'activité massique relative (RWA), dans le but de permettre la comparaison entre l'activité résultant de différents traitements d'activation (ou sulfuration). Cette RWA est calculée de la manière suivante.

30 Après chaque traitement d'activation au DMDS (précédé ou non d'une 1<sup>ère</sup> étape comprenant l'imprégnation par un orthophtalate) la constante de vitesse ( $k$ ) est calculée à partir de la mesure par analyses chromatographiques de la teneur résiduelle en thiophène des gaz issus de la sortie du réacteur. La RWA est le

rapport de cette constante d'activité avec celle du présent test de référence (catalyseur sulfuré au DMDS) exprimée en pourcentage, soit  $100.k/k_{ref}$ .

Ainsi, la RWA du catalyseur sulfuré au DMDS, conformément à l'exemple 1, est de 100 %.

5

1.3. Test de l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière :

Ce test d'activité consiste à mesurer la teneur en soufre résiduelle de la coupe pétrolière après la réaction catalytique d'hydrotraitement. Ce type de test est très proche des conditions industrielles d'utilisation des catalyseurs d'hydrotraitement.

Dans ces essais, la coupe pétrolière est un gasoil dont les caractéristiques principales sont données dans le tableau n°2.

15

**Tableau 2**

Principales propriétés physico-chimiques du gasoil utilisé pour déterminer l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement

Type de charge		SRGO
Densité 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0,8517
Azote	ppm	114
Soufre	% pds	1,32
ASTM D86		
P.I.	°C	207,3
5 % vol.	°C	247,8
10 % vol.	°C	259,9
30 % vol.	°C	283,4
50 % vol.	°C	301,2
70 % vol.	°C	320,3
90 % vol.	°C	347,5
95 % vol.	°C	357,7
P.F.	°C	363,9

3 ml du catalyseur activé conformément au paragraphe 1.1 du présent exemple sont broyés, de manière à obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ . Ce catalyseur est mélangé avec le même volume d'une poudre de carbure de silicium, puis est placé dans la partie centrale d'un réacteur tubulaire (10 mm de diamètre interne, 190 mm de haut). L'entrée et la sortie du réacteur sont remplies d'une couche de carbure de silicium servant de tampon thermique et assurant la bonne stabilité mécanique du lit catalytique.

L'hydrogène et le gazole sont alors introduits à température ambiante en flux ascendant.

Le réacteur est ensuite porté à 350°C à raison d'une montée en température de 60°C/heure. Après une période de stabilisation de 15 heures, des échantillons réguliers de liquide en sortie du réacteur sont prélevés pendant 8 heures, puis dégazés avec de l'azote pour éliminer toute trace d'hydrogène sulfuré dissous. Les conditions d'essais sont résumées dans le tableau 3.

15

**Tableau 3**

Conditions opératoires du test d'activité

Température	350°C
Pression d'hydrogène	40 bars
Sens d'écoulement	ascendant
Débit de Gasoil	6 ml/h
Volume de catalyseur	3 ml
Débit d'hydrogène	2 N l/h

La concentration résiduelle en soufre du liquide issu de la sortie du réacteur est mesurée pour chaque échantillon, et après calcul de la concentration moyenne en soufre, on détermine la constante de vitesse ( $k$ ), qui caractérise l'activité d'un millilitre du catalyseur, par la formule suivante :

25

$$k = \frac{LHSV}{n-1} \times \left( \frac{1}{C_{\text{sortie gasoil}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{\text{charge}}^{n-1}} \right)$$

dans laquelle

- LHSV représente la vitesse spatiale horaire du liquide (encore appelée en anglais : Liquid Hourly Space Velocity) exprimée en  $h^{-1}$ , LHSV étant définie par :

5

$$LHSV = \frac{\text{débit} \cdot \text{de} \cdot \text{gasoil} (ml / h)}{\text{volume} \cdot \text{de} \cdot \text{catalyseur} (ml)}$$

-n : ordre de la réaction étant égal à 1,65 dans le cas de l'hydrodésulfuration du gasoil

-C sortie gasoil : concentration en soufre contenu dans l'échantillon (ppm),

10 -C charge : concentration en soufre contenu dans la charge de gasoil utilisée (soit 13 200 ppm)

Dans le but de permettre la comparaison entre l'activité résultant de différents traitements d'activation, notamment par rapport à un traitement de référence, 15 l'activité du catalyseur (caractérisée par la constante de vitesse (k) ) est exprimée en terme d'activité volumique relative (ou RVA) par la formule suivante :

$$RVA = \frac{k_{\text{échantillon}}}{k_{\text{standard}}} \times 100$$

dans laquelle :

20 -k échantillon est la constante de vitesse du catalyseur testé

-k standard est la constante de vitesse du catalyseur de référence (catalyseur sulfuré au DMDS conformément à l'exemple 1)

Ainsi, la RVA du catalyseur sulfuré au DMDS conformément à l'exemple 1 est de 25 100 %.

**Exemple 2** : Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 1 avec 9,2% de DiEthylPhtalate (ou DEP)

On utilise le même catalyseur d'hydrotraitement qu'à l'exemple 1, et un réacteur tubulaire en verre à double enveloppe de volume 200 ml, muni d'un verre fritté soudé à sa partie inférieure.

40 ml (correspondant à 31 g) du catalyseur sont déposés sur le verre fritté du réacteur, dans lequel on introduit ensuite une solution de 2,86 g de DEP dans 32,5 g de toluène. Le ratio DEP/poids total du catalyseur sous forme oxyde correspondant est de 9,2 % en poids. Le contact entre le DEP et la charge catalytique est maintenu durant 30 minutes à température ambiante.

On porte ensuite la température du réacteur à 100°C, et on fait circuler de l'azote pour évaporer le toluène.

**Exemple 3** : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 2

On répète sur le catalyseur obtenu à l'exemple 2 le traitement de sulfuration au DMDS du point 1.1 de l'exemple 1.

L'activité du catalyseur ainsi sulfuré est mesurée par le test d'hydrodésulfuration du thiophène décrit au point 1.2. de l'exemple 1.

On obtient une RWA de 116.

L'imprégnation préalable de DEP permet par conséquent d'augmenter significativement l'activité d'un catalyseur sulfuré au DMDS.

25

**Exemple 4** : Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 1 avec 19,6 % de DEP:

L'exemple 2 est répété de manière à obtenir un ratio DEP/poids total de catalyseur (sous forme oxyde) de 19,6%.

30

**Exemple 5** : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 4

On répète l'exemple 3 en utilisant comme catalyseur celui préparé  
5 conformément à l'exemple 4.

On mesure une RWA en désulfuration du thiophène de 112.

**Exemple 6** : Imprégnation d'un catalyseur d'hydrotraitement avec 28,3 % de DEP :

10 On place 230 ml (180 g) d'un catalyseur commercial d'hydrodésulfuration, constitué de 3,3 % de cobalt et 12,1 % de molybdène (sous forme d'oxydes) supportés sur alumine, dans un ballon en verre de 500 ml puis on coule une solution constituée de 46 ml (51 g) de DEP et de 51 ml (44 g) de toluène sur ce catalyseur. Le tout est laissé à température ambiante pendant 12 heures puis le  
15 toluène est évaporé sous vide à 60°C à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La quantité de DEP ainsi introduite sur le catalyseur correspond à 28,3 % du poids de catalyseur commercial d'hydrodésulfuration (sous forme oxyde).

**Exemple 7** : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à  
20 l'exemple 6

On répète sur le catalyseur obtenu à l'exemple 6 le traitement de sulfuration au DMDS du point 1.1 de l'exemple 1, sans toutefois recycler la phase liquide en amont du réacteur.

25 L'activité du catalyseur ainsi sulfuré est mesurée par le test d'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière décrit au point 1.3. de l'exemple 1, dans lequel la constante de vitesse de référence  $k$  standard est celle mesurée pour le catalyseur commercial utilisé pour l'exemple 6 et sulfuré au DMDS.

On obtient une RVA de 116.

30 On corrobore ainsi le fait que l'imprégnation préalable de DEP permet d'augmenter significativement l'activité d'un catalyseur sulfuré au DMDS.

**Exemple 8** : Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 6 avec 40,5 % de DEP :

On place 53 ml (41 g) du catalyseur utilisé dans l'exemple 6 dans un ballon en verre de 250 ml. On coule ensuite une solution constitué de 14,8 ml  
5 (16,6 g) de DEP et de 8,4 ml (7,2 g) de toluène sur ce catalyseur. Le tout est laissé à température ambiante pendant 12 heures puis le toluène est évaporé sous vide à 60°C à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La quantité de DEP ainsi introduite sur le catalyseur correspond à 40,5 % du poids de catalyseur commercial d'hydrodésulfuration (sous forme oxyde).

10

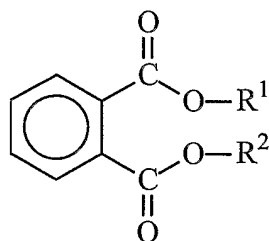
**Exemple 9** : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 8

On répète le traitement de sulfuration au DMDS de l'exemple 1 en utilisant  
15 le catalyseur traité conformément à l'exemple 8, mais sans toutefois recycler la phase liquide en amont du réacteur.

Le test d'activité en hydrodésulfuration de gasoil (décrit au point 1.3. de l'exemple 1) conduit à une mesure de RVA de 137.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, caractérisé en ce qu'il consiste en sa mise en contact, en l'absence  
5 d'un composé soufré, avec au moins un composé choisi parmi l'acide orthophtalique, l'anhydride phtalique ou l'ester de formule générale (I) :



dans laquelle les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce  
10 radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé mis en contact avec le catalyseur est un ester de formule générale (I).

15

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est tel que les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est l'orthophtalate de diéthyle.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrotraitement est à base d'oxydes de molybdène, tungstène, nickel  
25 et/ou cobalt, déposés sur un support minéral poreux.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) mis en contact avec le catalyseur est dissous dans le toluène.

7. Procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant :

- 5 - a) une étape de traitement telle que définie dans l'une des revendications 1 à 6, suivie de
  - b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de
  - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène ;
- l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant  
10 réalisées simultanément.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent de sulfuration est une charge hydrocarbonée à hydrodésulfurer, éventuellement additionnée d'un composé soufré tel que le sulfure de carbone, un sulfure,  
15 disulfure ou polysulfure organique, un composé thiophénique ou une oléfine soufrée.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que on met en œuvre comme agent de sulfuration le DMDS, compris à raison de 0,5 à  
20 5%, de préférence de 1 à 3% dans une charge hydrocarbonée.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'étape a) est mise en œuvre dans un dispositif de mélange approprié, et le produit obtenu est sulfuré dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, par mise  
25 en œuvre simultanée des étapes b) et c).

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'étape a) et la mise en contact du catalyseur obtenu avec l'agent de sulfuration conformément à l'étape b) sont mises en œuvre dans deux dispositifs de mélange,  
30 identiques ou différents, et l'étape c) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, et est suivie de la sulfuration du catalyseur ainsi traité dans le même réacteur par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c).

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/FR2004/000768

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01J37/20 B01J37/02 B01J23/882

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 046 424 A (ATOFINA) 25 October 2000 (2000-10-25) cited in the application the whole document	1-12
A	EP 0 842 701 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 20 May 1998 (1998-05-20) page 3, line 43 - page 4, line 45	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 466 (C-0989), 28 September 1992 (1992-09-28) & JP 04 166233 A (SUMITOMO METAL MINING CO LTD), 12 June 1992 (1992-06-12) abstract	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2004

Date of mailing of the international search report

08/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/000768

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199338 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1993-299049 XP002263365 &amp; JP 05 212292 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 24 August 1993 (1993-08-24) abstract</p> <p>-----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/000768

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1046424	A	25-10-2000	FR 2792551 A1	27-10-2000
			AU 764609 B2	28-08-2003
			AU 2890000 A	26-10-2000
			BR 0014338 A	04-06-2002
			CA 2305010 A1	20-10-2000
			CN 1270988 A	25-10-2000
			EG 22254 A	30-11-2002
			EP 1046424 A1	25-10-2000
			HU 0001611 A2	28-03-2001
			ID 25684 A	26-10-2000
			JP 2000342971 A	12-12-2000
			NO 20001967 A	23-10-2000
			NZ 504049 A	27-04-2001
			PL 339801 A1	23-10-2000
			SG 80095 A1	17-04-2001
			SK 5622000 A3	11-12-2000
			TR 200001083 A2	21-11-2000
			US 6325920 B1	04-12-2001
			ZA 200001987 A	01-11-2000
			<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
EP 0842701	A	20-05-1998	FR 2755626 A1	15-05-1998
			DE 69725410 D1	13-11-2003
			DE 69725410 T2	19-05-2004
			EP 0842701 A1	20-05-1998
			JP 10235207 A	08-09-1998
			US 6077803 A	20-06-2000
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
JP 04166233	A	12-06-1992	JP 3244695 B2	07-01-2002
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
JP 5212292	A	24-08-1993	JP 3339588 B2	28-10-2002
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/000768

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B01J37/20 B01J37/02 B01J23/882

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 046 424 A (ATOFINA) 25 octobre 2000 (2000-10-25) cité dans la demande le document en entier	1-12
A	EP 0 842 701 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 20 mai 1998 (1998-05-20) page 3, ligne 43 - page 4, ligne 45	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 466 (C-0989), 28 septembre 1992 (1992-09-28) & JP 04 166233 A (SUMITOMO METAL MINING CO LTD), 12 juin 1992 (1992-06-12) abrégé	1-6
	----- -/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande Internationale No  
**PCT/FR2004/000768**

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>                     DATABASE WPI                      Section Ch, Week 199338                      Derwent Publications Ltd., London, GB;                      Class E19, AN 1993-299049                      XP002263365                      &amp; JP 05 212292 A (SUMITOMO METAL MINING                      CO) 24 août 1993 (1993-08-24)                      abrégé                 </p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000768

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1046424	A	25-10-2000	FR	2792551 A1	27-10-2000
			AU	764609 B2	28-08-2003
			AU	2890000 A	26-10-2000
			BR	0014338 A	04-06-2002
			CA	2305010 A1	20-10-2000
			CN	1270988 A	25-10-2000
			EG	22254 A	30-11-2002
			EP	1046424 A1	25-10-2000
			HU	0001611 A2	28-03-2001
			ID	25684 A	26-10-2000
			JP	2000342971 A	12-12-2000
			NO	20001967 A	23-10-2000
			NZ	504049 A	27-04-2001
			PL	339801 A1	23-10-2000
			SG	80095 A1	17-04-2001
			SK	5622000 A3	11-12-2000
			TR	200001083 A2	21-11-2000
			US	6325920 B1	04-12-2001
ZA	200001987 A	01-11-2000			
<hr/>					
EP 0842701	A	20-05-1998	FR	2755626 A1	15-05-1998
			DE	69725410 D1	13-11-2003
			DE	69725410 T2	19-05-2004
			EP	0842701 A1	20-05-1998
			JP	10235207 A	08-09-1998
			US	6077803 A	20-06-2000
<hr/>					
JP 04166233	A	12-06-1992	JP	3244695 B2	07-01-2002
<hr/>					
JP 5212292	A	24-08-1993	JP	3339588 B2	28-10-2002
<hr/>					