

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 083 143**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 55775**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 J 31/04 (2018.01), B 01 J 23/882, 31/34, C 10 G 49/04**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.06.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.01.20 Bulletin 20/01.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.

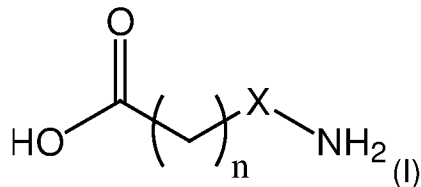
⑦2 Inventeur(s) : CARRETTE P-LOUIS.

⑦3 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 CATALYSEUR A BASE DE DERIVES AMINES ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE.

⑤7 L'invention a pour objet un catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB, et un composé organique de formule (I)



dans laquelle X est choisi parmi un groupement méthylène  $\text{CH}_2$  ou un groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  et n est choisi parmi 2 et 3.

FR 3 083 143 - A1



L'invention concerne un catalyseur additivé à l'aide d'un composé organique, sa méthode de préparation et son utilisation dans le domaine de l'hydrotraitement et/ou de l'hydrocraquage.

Habituellement, un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but d'éliminer les composés soufrés ou azotés contenus dans celles-ci afin de mettre par exemple un produit pétrolier aux spécifications requises (teneur en soufre, teneur en aromatiques etc...) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, fioul domestique, carburéacteur).

Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques comprennent généralement un support d'oxyde et une phase active à base de métaux des groupes VIB et VIII sous leurs formes oxydes ainsi que du phosphore. La préparation de ces catalyseurs comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux et du phosphore sur le support, suivie d'un séchage et d'une calcination permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant leur utilisation dans une réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active.

L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer leur activité a été préconisé par l'Homme du métier, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés additivés».

De nombreux documents décrivent l'utilisation de différentes gammes de composés organiques en tant qu'additifs, tels que des composés organiques contenant de l'azote et/ou des composés organiques contenant de l'oxygène.

Dans la famille des composés organiques contenant de l'oxygène, l'utilisation de mono, di- ou polyalcools éventuellement étherifiés est décrite dans les documents WO96/41848, WO01/76741, US4012340, US3954673, EP601722 et WO2005/035691.

On trouve aussi plusieurs brevets qui revendiquent l'utilisation d'acides carboxyliques (EP1402948, EP0482817). En particulier, dans le document EP0482817, l'acide citrique, mais aussi les acides tartrique, butyrique, hydroxyhexanoïque, malique, gluconique, glycérique, glycolique, hydroxybutyrique ont été décrits. La spécificité

5 réside dans le séchage qui doit être conduit à une température inférieure à 200 °C.

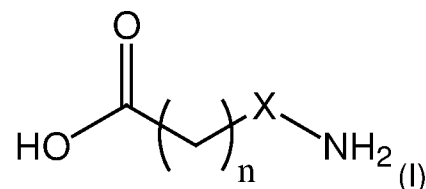
L'art antérieur évoque plus rarement des additifs comportant des fonctions ester (EP1046424, WO2006/077326).

Le document US2014/0353213 décrit l'utilisation de lactames, d'esters cycliques (de type lactone) ou d'éther cycliques (de type oxacycloalkanes).

- 10 Quels que soient les composés choisis, les modifications induites ne permettent pas toujours d'accroître suffisamment les performances du catalyseur pour faire face aux spécifications concernant les teneurs en soufre et/ou azote des carburants. De plus, il est souvent très compliqué de procéder à leur déploiement industriel tant les méthodes sont complexes à mettre en œuvre.
- 15 En conséquence, il ressort comme indispensable, pour les fabricants de catalyseurs, de trouver de nouveaux catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage à performances améliorées.

### **Résumé**

- L'invention concerne un catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de
- 20 silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et au moins un composé de formule (I)



dans laquelle X est choisi parmi un groupement méthylène CH<sub>2</sub> et un groupement carbonyle C=O et n est choisi parmi 2 et 3.

La demanderesse a en effet constaté que l'utilisation d'un composé de formule (I) en tant qu'additif organique sur un catalyseur contenant au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB, permettait d'obtenir un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage montrant des performances catalytiques améliorées.

En effet, le catalyseur selon l'invention montre une activité augmentée par rapport aux catalyseurs non additivés et aux catalyseurs séchés additivés connus. Typiquement, grâce à l'augmentation de l'activité, la température nécessaire pour atteindre une teneur en soufre ou azote souhaitée (par exemple 10 ppm de soufre dans le cas d'une charge gazole, en mode ULSD ou Ultra Low Sulfur Diesel selon la terminologie anglo-saxonne) peut être baissée. De même, la stabilité est augmentée, car la durée de cycle est prolongée grâce à la réduction de température nécessaire.

Selon une variante, le composé de formule (I) est choisi parmi l'acide 4-aminobutanoïque, l'acide 5-aminopentanoïque et l'acide 4-amino-4-oxobutanoïque.

15 Selon une variante préférée, le composé de formule (I) est l'acide 4-aminobutanoïque.

Selon une variante, la teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur et la teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.

Selon une variante, le rapport molaire élément du groupe VIII sur élément du groupe VIB dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,8.

Selon une variante, le catalyseur contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimé en  $P_2O_5$  par rapport au poids total du catalyseur et le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05.

Selon une variante, la teneur en composé de formule (I) est comprise entre 1 et 45 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

Selon une variante, le catalyseur contient en outre un composé organique autre que le composé de formule (I) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

Selon cette variante, le (ou les) composé(s) organique(s) est (sont) choisi(s) parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide ou encore les  
5 composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

Selon cette variante, le composé organique autre que le composé de formule (I) est choisi parmi la  $\gamma$ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le glucose, le  
10 fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-  
15 furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone et la 1-méthyl-2-  
20 pipéridinone.

Selon une variante, le catalyseur est au moins partiellement sulfuré.

L'invention concerne également des procédés de préparation du catalyseur selon l'invention tels que décrits dans les revendications.

L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur selon l'invention dans un  
25 procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81<sup>ème</sup> édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle  
30 classification IUPAC.

On entend par hydrotraitement des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodézazotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques (HDA).

### **Description détaillée de l'invention**

#### **5 Catalyseur**

L'invention concerne un catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et au moins un composé organique de formule (I) telle que décrite ci-dessous.

- 10 Le catalyseur selon l'invention peut être un catalyseur frais, c'est-à-dire un catalyseur qui n'a pas été utilisé comme catalyseur auparavant dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

- Le catalyseur selon l'invention peut aussi être un catalyseur réjuvéné. On entend par un catalyseur réjuvéné un catalyseur qui a été utilisé en tant que catalyseur dans une
- 15 unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage et qui a été soumis à au moins une étape d'élimination partielle ou totale du coke par exemple par calcination (régénération). Ce catalyseur régénéré est ensuite additivé au moins par un composé de formule (I) pour obtenir le catalyseur réjuvéné. Ce catalyseur réjuvéné peut contenir un ou plusieurs autre(s) additif(s) organique(s) qui peuvent
- 20 être ajoutés avant, après ou en même temps que le composé de formule (I).

La fonction hydrogénante dudit catalyseur, aussi appelée phase active, est assurée par au moins un élément du groupe VIB et par au moins un élément du groupe VIII.

- Les éléments du groupe VIB préférés sont le molybdène et le tungstène. Les éléments du groupe VIII préférés sont des éléments non nobles et en particulier le
- 25 cobalt et le nickel. Avantagusement, la fonction hydrogénante est choisie dans le groupe formé par les combinaisons des éléments cobalt-molybdène, nickel-molybdène, nickel-tungstène ou nickel-cobalt-molybdène, ou nickel-molybdène-tungstène.

Dans le cas où une activité importante en hydrodésulfuration, ou en hydrodéazotation et en hydrogénation des aromatiques est souhaitée, la fonction hydrogénante est avantageusement assurée par l'association de nickel et de molybdène; une association de nickel et de tungstène en présence de molybdène  
5 peut également être avantageuse. Dans le cas des charges de type distillats sous vide ou plus lourdes, des combinaisons de type cobalt-nickel-molybdène peuvent être avantageusement utilisées.

La teneur totale en éléments du groupe VIB et du groupe VIII est avantageusement supérieure à 6 % poids exprimé en oxyde par rapport au poids total du catalyseur.

10 La teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 8 et 35 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 30 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur.

La teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids, de préférence entre 1,5 et 9 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 8 % poids  
15 exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.

Le rapport molaire élément du groupe VIII sur élément du groupe VIB dans le catalyseur est préférentiellement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6 et de manière encore plus préférée compris entre 0,2 et 0,5.

Le catalyseur selon l'invention comprend avantageusement également du phosphore  
20 en tant que dopant. Le dopant est un élément ajouté qui en lui-même ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique de la phase active.

La teneur en phosphore dans ledit catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimé en  $P_2O_5$  par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 15 % poids exprimé en  $P_2O_5$ , et de manière très préférée  
25 entre 0,3 et 11 % poids exprimé en  $P_2O_5$ .

Le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,07, de préférence compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,01 et 0,9 et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,8.

- 5 Le catalyseur selon l'invention, avec ou sans le phosphore, peut avantageusement contenir en outre au moins un dopant choisi parmi le bore, le fluor et un mélange de bore et de fluor.

- 10 Lorsque le catalyseur contient du bore ou du fluor ou un mélange de bore et de fluor, la teneur en bore ou en fluor ou en mélange des deux est de préférence comprise entre 0,1 et 10 % poids exprimé en oxyde de bore et/ou en fluor par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 7 % poids, et de manière très préférée comprise entre 0,2 et 5 % poids.

Le catalyseur selon l'invention comprend un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.

- 15 Lorsque le support dudit catalyseur est à base d'alumine, il contient plus de 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support et, de façon générale, il contient uniquement de l'alumine ou de la silice-alumine telle que définie ci-dessous.

De préférence, le support comprend de l'alumine, et de préférence de l'alumine extrudée. De préférence, l'alumine est l'alumine gamma.

- 20 Le support d'alumine présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre 0,4 et 1,1  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans l'ouvrage Rouquerol F. ; Rouquerol J. ; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids : Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un  
25 appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

La surface spécifique du support d'alumine est avantageusement comprise entre 5 et 400  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , de préférence entre 10 et 350  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , de manière plus préférée entre 40 et 350  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, méthode décrite dans  
5 le même ouvrage cité ci-dessus.

Dans un autre cas préféré, le support dudit catalyseur est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support. La teneur en silice dans le support est d'au plus 50% poids par rapport au poids total du support, le plus souvent inférieure ou égale à 45% poids, de préférence inférieure ou  
10 égale à 40%.

Les sources de silicium sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer à titre d'exemple l'acide silicique, la silice sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (sol de silice), le tétraéthylorthosilicate  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ .

Lorsque le support dudit catalyseur est à base de silice, il contient plus de 50 %  
15 poids de silice par rapport au poids total du support et, de façon générale, il contient uniquement de la silice.

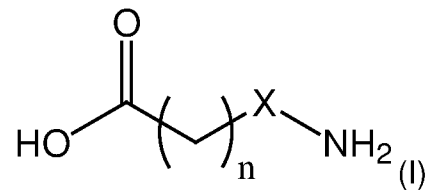
Selon une variante particulièrement préférée, le support est constitué d'alumine, de silice ou de silice-alumine.

Le support peut aussi avantageusement contenir en outre de 0,1 à 50% poids de  
20 zéolithe par rapport au poids total du support. Dans ce cas, toutes les sources de zéolithe et toutes les méthodes de préparations associées connues de l'Homme du métier peuvent être incorporées. De préférence, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU et BEA, telle que la zéolithe Y et/ou bêta, et de manière  
25 particulièrement préférée telle que la zéolithe USY et/ou bêta.

Le support peut contenir aussi au moins une partie de(s) métal (métaux) VIB et VIII, et/ou au moins une partie de(s) dopant(s) dont le phosphore et/ou au moins une partie de(s) composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène (le composé de formule (I) ou autre) et/ou de l'azote et/ou du soufre qui ont été introduits en-dehors des  
30 imprégnations (introduits par exemple lors de la préparation du support).

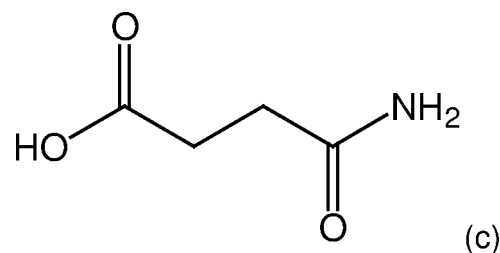
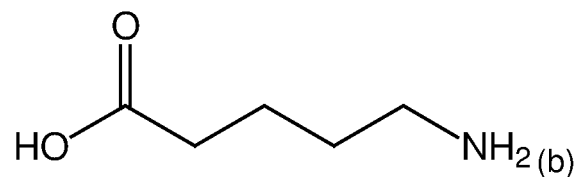
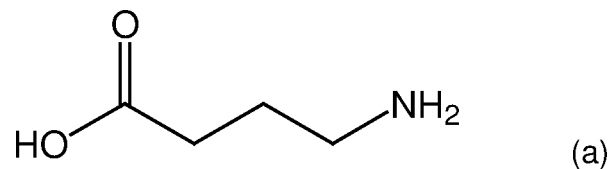
Le support se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage.

Le catalyseur selon l'invention comprend également au moins un composé de  
5 formule (I)



dans laquelle X est choisi parmi un groupement méthylène  $\text{CH}_2$  et un groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  et n est choisi parmi 2 et 3.

De préférence, le composé de formule (I) est choisi parmi l'acide 4-aminobutanoïque,  
10 l'acide 5-aminopentanoïque et l'acide 4-amino-4-oxobutanoïque qui répondent respectivement aux formules suivantes (a), (b) et (c) :



15 De manière encore plus préférée, le composé de formule (I) est l'acide 4-aminobutanoïque.

La présence d'au moins un composé de formule (I) sur le catalyseur permet d'observer une activité augmentée par rapport aux catalyseurs non additivés et aux catalyseurs séchés additivés connus. Le catalyseur peut comprendre un seul ou plusieurs composés de formule (I), notamment deux composés de formule (I). La teneur en composé(s) de formule (I) sur le catalyseur selon l'invention est comprise entre 1 et 45 % poids, de préférence entre 2 et 30 % poids, et de manière plus préférée entre 3 et 25 % poids par rapport au poids total du catalyseur. Lors de la préparation du catalyseur nécessitant une étape de séchage, la ou les étapes de séchage consécutive(s) à l'introduction du composé de formule (I) est (sont) réalisée(s) à une température inférieure à 200°C de manière à conserver de préférence au moins 30 %, de préférence au moins 50 %, et de manière très préférée au moins 70 % de la quantité du composé de formule (I) introduite calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

Le composé de formule (I) peut être issu de l'industrie chimique traditionnelle avec des puretés généralement élevées.

Le catalyseur selon l'invention peut comprendre en plus du composé de formule (I) un autre composé organique ou un groupe de composés organiques connus pour leur rôle d'additifs. La fonction des additifs est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés. Plus particulièrement, le catalyseur selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène autres que le composé de formule (I) et/ou un ou plusieurs composés organiques contenant de l'azote et/ou un ou plusieurs composés organiques contenant du soufre. De préférence, le catalyseur selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène autres que le composé de formule (I) et/ou un ou plusieurs composés organiques contenant de l'azote. De préférence, le composé organique contient au moins 2 atomes de carbone et au moins un atome d'oxygène et/ou d'azote.

Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine,

nitrile, imide, oxime, urée et amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi  
 5 une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200  
 10 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-  
 15 C4, et plus particulièrement le succinate de diméthyle, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, la  $\gamma$ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le carbonate de propylène, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous  
 20 le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, le 2-furoate de méthyle, l'alcool furfurylique (aussi connu sous le nom furfuranol), l'acétate de furfuryle, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate  
 25 d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le 1,5-pentanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 1,5-hexanediol, le 3-éthyl-1,5-pentanediol, le 2,4-diéthyl-1,5-pentanediol et la 5-méthyl-2(3H)-furanone.

Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi  
 30 les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une

fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la bicine, la tricine, le cyanoacétate de 2-méthoxyéthyle, la 1-éthyl-2-pyrrolidinone, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 1-méthyl-2-pipéridinone, la 1-acétyl-2-azépanone et la 1-vinyl-2-azépanone.

Le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction thiol, thioéther, sulfone ou sulfoxyde. A titre d'exemple, le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, le 2,2'-thiodiéthanol, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, un dérivé sulfoné d'un benzothiophène ou un dérivé sulfoxydé d'un benzothiophène, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle et le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle.

De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, de manière préférée il est choisi parmi la  $\gamma$ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le

diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone et la 1-méthyl-2-pipéridinone.

Lorsqu'il(s) est/sont présent, la teneur en composé(s) organique(s) à fonction additif(s) contenant de l'oxygène (autre que le composé de formule (I)) et/ou de l'azote et/ou du soufre sur le catalyseur selon l'invention est comprise entre 1 et 30 % poids, de préférence entre 1,5 et 25% poids, et de manière plus préférée entre 2 et 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

### **Procédé de préparation**

20 Le catalyseur selon l'invention peut être préparé selon tout mode de préparation d'un catalyseur supporté additivé par un composé organique connu de l'homme de l'art.

Selon une première variante, le catalyseur selon l'invention peut être préparé en mettant en œuvre une étape d'imprégnation dudit composé de formule (I), avantageusement à l'aide d'une solution contenant un solvant dans lequel est dilué le composé de formule (I). Selon cette variante, le procédé de préparation dudit catalyseur met en œuvre une étape d'addition dudit composé de formule (I) par la phase liquide. Après imprégnation, une étape de séchage est alors nécessaire pour éliminer le solvant et/ou l'excédent du composé de formule (I) et ainsi libérer la porosité nécessaire à la mise en œuvre du catalyseur.

Selon une deuxième et troisième variantes, le catalyseur selon l'invention peut être préparé en mettant en œuvre une étape d'addition dudit composé de formule (I) par la phase gazeuse. Ces variantes seront décrites par la suite.

### **Introduction du composé de formule (I) par phase liquide**

- 5 Selon la première variante, le catalyseur selon l'invention peut être préparé selon un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- a) on met en contact au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII, au moins un composé de formule (I) et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, ou on met en contact un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, avec au moins un composé de formule (I), de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- 10
- b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une température inférieure à 200 °C, sans le calciner ultérieurement.
- 15

Selon cette variante, on décrira d'abord le procédé de préparation d'un catalyseur frais, puis par la suite le procédé de préparation d'un catalyseur réjuvené.

#### **l) Procédé de préparation d'un catalyseur frais**

- 20 L'étape a) de mise en contact comporte plusieurs modes de mise en œuvre qui se distinguent notamment par le moment de l'introduction du composé de formule (I) qui peut être effectuée soit en même temps que l'imprégnation des métaux (co-imprégnation), soit après l'imprégnation des métaux (post-imprégnation), ou enfin avant l'imprégnation des métaux (pré-imprégnation). De plus, l'étape de mise en
- 25 contact peut combiner au moins deux modes de mise en œuvre, par exemple la co-imprégnation et la post-imprégnation. Ces différents modes de mise en œuvre seront décrits par la suite. Chaque mode, pris seul ou en combinaison, peut se dérouler en une ou plusieurs étapes.

Il est important de souligner que le catalyseur selon l'invention lors de son procédé de préparation ne subit pas de calcination après l'introduction du composé de formule (I) ou de tout autre composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre afin de préserver au moins en partie le composé de formule (I) ou tout autre composé organique dans le catalyseur. On entend ici par calcination un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200 °C.

Cependant, le précurseur de catalyseur peut subir une étape de calcination avant l'introduction du composé de formule (I) ou de tout autre composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, notamment après l'imprégnation des éléments du groupe VIB et VIII (post-imprégnation) éventuellement en présence du phosphore et/ou d'un autre dopant ou lors d'une régénération d'un catalyseur déjà utilisé. La fonction hydrogénante comprenant les éléments du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur selon l'invention, aussi appelée phase active, se trouve alors sous une forme oxyde.

Selon une autre variante, le précurseur de catalyseur ne subit pas d'étape de calcination après l'imprégnation des éléments du groupe VIB et VIII (post-imprégnation), il est simplement séché. La fonction hydrogénante comprenant les éléments du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur selon l'invention, aussi appelée phase active, ne se trouve alors pas sous une forme oxyde.

Quel que soit le mode de mise en œuvre, l'étape a) de mise en contact comporte généralement au moins une étape d'imprégnation, de préférence une étape d'imprégnation à sec, dans laquelle on imprègne le support par une solution d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, et éventuellement du phosphore. Dans le cas de la co-imprégnation décrite ci-dessous en détail, cette solution d'imprégnation comprend en outre au moins un composé de formule (I). Les éléments du groupe VIB et du groupe VIII sont généralement introduits par imprégnation, préférentiellement par imprégnation à sec ou par imprégnation en excès de solution. De préférence, la totalité des éléments du groupe VIB et du groupe VIII est introduite par imprégnation,

de préférence par imprégnation à sec et ceci quel que soit le mode de mise en œuvre.

Les éléments du groupe VIB et du groupe VIII peuvent également être introduits en partie lors de la mise en forme dudit support au moment du malaxage avec au moins  
5 un gel d'alumine choisi comme matrice, le reste des éléments hydrogénants étant alors introduit ultérieurement par imprégnation. De manière préférée, lorsque les éléments du groupe VIB et du groupe VIII sont introduits pour partie au moment du malaxage, la proportion d'élément du groupe VIB introduite au cours de cette étape est inférieure à 5 % poids de la quantité totale d'élément du groupe VIB introduite sur  
10 le catalyseur final.

De manière préférée, l'élément du groupe VIB est introduit en même temps que l'élément du groupe VIII, quel que soit le mode d'introduction.

Les précurseurs de molybdène qui peuvent être utilisés sont bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes  
15 et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent également être des hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin  
20 substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolyanions de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.

Les précurseurs de tungstène qui peuvent être utilisés sont également bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de tungstène, on peut utiliser  
25 les oxydes et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être des hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué,

Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.

5 Les précurseurs des éléments du groupe VIII qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates des éléments du groupe VIII, par exemple, l'hydroxycarbonate de nickel, le carbonate ou l'hydroxyde de cobalt sont utilisés de manière préférée.

10 Le phosphore, lorsqu'il est présent, peut être introduit en totalité ou en partie par imprégnation. De préférence, il est introduit par une imprégnation, de préférence à sec, à l'aide d'une solution contenant les précurseurs des éléments du groupe VIB et du groupe VIII.

15 Ledit phosphore peut être avantageusement introduit seul ou en mélange avec l'un au moins des éléments du groupe VIB et du groupe VIII, et ce au cours de n'importe laquelle des étapes d'imprégnation de la fonction hydrogénante si celle-ci est introduite en plusieurs fois. Ledit phosphore peut aussi être introduit, tout ou partie, lors de l'imprégnation du composé de formule (I) si celui-ci est introduit séparément de la fonction hydrogénante (cas de la post- et pré-imprégnation décrites ultérieurement) et ceci en présence ou absence d'un composé organique autre que  
20 le composé de formule (I) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Il peut également être introduit dès la synthèse du support, à n'importe quelle étape de la synthèse de celui-ci. Il peut ainsi être introduit avant, pendant ou après le malaxage de la matrice gel d'alumine choisie, telle que par exemple et de préférence l'oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite) précurseur de l'alumine.

25 Le précurseur de phosphore préféré est l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.

Le composé de formule (I) est avantageusement introduit dans une solution d'imprégnation qui, selon le mode de préparation, peut être la même solution ou une solution différente de celle contenant les éléments du groupe VIB et VIII, dans une quantité correspondant :

- 5 - à un rapport molaire du composé de formule (I) par élément(s) du groupe VIB du précurseur de catalyseur compris entre 0,01 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 à 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 1,5 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s)
- 10 d'imprégnation, et
- à un rapport molaire du composé de formule (I) par élément(s) du groupe VIII du précurseur de catalyseur compris entre 0,02 à 17 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 à 10 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,15 et 5 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,2 et 3,5 mol/mol, calculé
- 15 sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s) d'imprégnation.

Lorsque plusieurs composés de formule (I) sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des composés de formule (I) présents.

Toute solution d'imprégnation décrite dans la présente invention peut comprendre

20 tout solvant polaire connu de l'homme du métier. Ledit solvant polaire utilisé est avantageusement choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol, pris seuls ou en mélange. Ledit solvant polaire peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le

25 sulfolane, pris seul ou en mélange. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire. Une liste des solvants polaires usuels ainsi que leur constante diélectrique peut être trouvée dans le livre « Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry », C. Reichardt, Wiley-VCH, 3eme édition, 2003, pages 472-474. De manière très préférée, le solvant utilisé est l'eau ou l'éthanol, et de manière

30 particulièrement préférée, le solvant est l'eau. Dans un mode de réalisation possible,

le solvant peut être absent dans la solution d'imprégnation, notamment lors d'une préparation en pré- ou post-imprégnation.

Lorsque le catalyseur comprend en outre un dopant choisi parmi le bore, le fluor ou un mélange de bore et de fluor, l'introduction de ce(s) dopant(s) peut se faire de la même manière que l'introduction du phosphore décrite ci-dessus à diverses étapes de la préparation et de diverses manières.

Les précurseurs de bore peuvent être l'acide borique, l'acide orthoborique  $H_3BO_3$ , le biborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool ou encore dans un mélange eau/éthanolamine. De préférence le précurseur de bore, si du bore est introduit, est l'acide orthoborique.

Les précurseurs de fluor qui peuvent être utilisés sont bien connus de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, ou de fluorure d'ammonium ou encore de bifluorure d'ammonium.

Lorsque le catalyseur comprend en outre un additif supplémentaire (en plus du composé de formule (I)) ou un groupe d'additifs supplémentaires choisi parmi un composé organique autre que le composé de formule (I) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, celui-ci peut être introduit dans la solution d'imprégnation de l'étape a).

Le rapport molaire de composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre par élément(s) du groupe VIB sur le catalyseur est compris entre 0,05 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 à 4 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,2 et 3 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s) d'imprégnation.

Le rapport molaire de composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre par composé de formule (I) est compris entre 0,05 et 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 4 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,2 et 3 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les  
5 solution(s) d'imprégnation.

Lorsque plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des composés organiques présents.

Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse mûrir le support  
10 imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de se disperser de manière homogène au sein du support.

Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante.  
15 Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et cinq heures, est suffisante. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Conformément à l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, le précurseur  
20 de catalyseur obtenu à l'étape a) éventuellement mûri est soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans étape de calcination ultérieure.

Toute étape de séchage postérieure à l'introduction du composé de formule (I) décrite dans la présente invention est effectuée à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 70  
25 et 150°C et de manière très préférée entre 75 et 130°C.

L'étape de séchage est avantageusement effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite, et de préférence à pression atmosphérique. Elle est

avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée courte comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures. Le séchage est alors conduit de manière à préférentiellement conserver au moins 30 % du composé de formule (I) introduit lors d'une étape d'imprégnation, de préférence cette quantité est supérieure à 50% et de manière encore plus préférée, supérieure à 70%, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur. Lorsqu'un composé organique autre que le composé de formule (I) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est présent, l'étape de séchage est réalisée de manière à conserver de préférence au moins 30 %, de préférence au moins 50 %, et de manière très préférée au moins 70 % de la quantité introduite calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

A l'issue de l'étape de séchage b), on obtient un catalyseur séché, qui n'est soumis à aucune étape de calcination ultérieure.

### **Co-imprégnation**

Selon un premier mode de mise en œuvre de l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur (frais), on procède au dépôt desdits composés comprenant les éléments du groupe VIB, du groupe VIII, du composé de formule (I) et éventuellement du phosphore sur ledit support, par une ou plusieurs étapes de co-imprégnation, c'est-à-dire que lesdits composés comprenant les éléments du groupe VIB, du groupe VIII, le composé de formule (I) et éventuellement du phosphore sont introduits simultanément dans ledit support (« co-imprégnation »).

### **Post-imprégnation**

Selon un deuxième mode de mise en œuvre de l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur (frais) selon l'invention, on met en contact au moins un composé de formule (I) avec un support imprégné séché et optionnellement calciné comprenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et

éventuellement du phosphore, ledit support étant à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

Ce deuxième mode de mise en œuvre est une préparation par « post-imprégnation » du composé de formule (I).

- 5 L'introduction des éléments du groupe VIB et du groupe VIII et éventuellement du phosphore sur le support peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution sur le support, ou de préférence par une ou plusieurs imprégnations à sec, et, de manière préférée, par une seule imprégnation à sec dudit support, à l'aide de solution(s), de préférence aqueuse(s), contenant le ou
- 10 les précurseurs de métaux et de préférence le précurseur de phosphore.
- Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire à une température inférieure à 200°C. Chaque étape de séchage intermédiaire, préalable à l'introduction du composé de formule (I) peut être suivie d'une étape de calcination.
- 15 La calcination est généralement effectuée à une température comprise entre 200°C et 900°C, de préférence comprise entre 250°C et 750°C. La durée de calcination est généralement comprise entre 0,5 heure et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures. Elle s'effectue généralement sous air. La calcination permet de transformer les précurseurs des métaux du groupe VIB et VIII en oxydes.
- 20 Le composé de formule (I) peut ensuite avantageusement être déposé en une ou plusieurs étapes soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'homme du métier. De préférence, le composé de formule (I) est introduit en imprégnation à sec, en présence ou absence d'un solvant tel que décrit ci-dessus.
- 25 De préférence, le solvant dans la solution d'imprégnation est l'eau, ce qui facilite la mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Le précurseur de catalyseur qui a été optionnellement mûri est ensuite soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans étape de calcination ultérieure, telle que décrite ci-dessus.

### **Pré-imprégnation**

Selon un troisième mode de mise en œuvre de l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur (frais) selon l'invention, on met en contact au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII, éventuellement du phosphore avec le support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine qui contient au moins un composé de formule (I) de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

Ce troisième mode de mise en œuvre est une préparation par « pré-imprégnation » du composé de formule (I).

10 Le composé de formule (I) peut être introduit à tout moment de la préparation du support, et de manière préférentielle lors de la mise en forme ou par imprégnation sur un support déjà formé.

Si l'on choisit l'introduction du composé de formule (I) sur le support préalablement mis en forme, alors celle-ci peut être effectuée telle que cela est indiqué pour la post-imprégnation.

Si l'on choisit l'introduction durant la mise en forme, de préférence, ladite mise en forme est réalisée par malaxage extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop selon la terminologie anglo-saxonne), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

20 De manière très préférée, ladite mise en forme est réalisée par malaxage extrusion, le composé de formule (I) pouvant être introduit à tout moment du malaxage extrusion. Le matériau formé obtenu à l'issue de l'étape de mise en forme subit ensuite avantageusement une étape de traitement thermique à une température telle qu'au moins une partie du composé de formule (I) reste présente, de préférence à

25 une température inférieure à 200 °C.

L'introduction des éléments du groupe VIB et du groupe VIII et éventuellement du phosphore peut ensuite être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations.

Les trois modes décrits ci-avant peuvent être mis en œuvre seuls tels que décrits ou combinés pour donner lieu à d'autres modes de préparation hybrides en fonction des contraintes techniques et pratiques.

Selon un autre mode de réalisation alternatif, la mise en contact selon l'étape a) combine au moins deux modes de mise en contact, par exemple la co-imprégnation des éléments du groupe VIB et du groupe VIII et éventuellement du phosphore avec un composé organique, suivi d'un séchage à une température inférieure à 200 °C, puis d'une post-imprégnation d'un composé organique qui peut être identique ou différent de celui utilisé pour la co-imprégnation, étant donné qu'au moins un des composés organiques est un composé de formule (I).

## **II) Procédé de préparation d'un catalyseur réjuvéné**

Le catalyseur selon l'invention peut être un catalyseur réjuvéné. Son procédé de préparation comprend les étapes suivantes :

- a) on met en contact un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, avec au moins un composé de formule (I) de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une température inférieure à 200 °C, sans le calciner ultérieurement.

Le catalyseur régénéré est un catalyseur qui a été utilisé en tant que catalyseur dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage et qui a été soumis à au moins une étape d'élimination partielle ou totale de coke par exemple par calcination (régénération). La régénération peut être réalisée par tous les moyens connus de l'homme du métier. La régénération est en général réalisée par calcination à des températures comprises entre 350 et 550 °C, et le plus souvent entre 400 et 520 °C, ou entre 420 et 520 °C, ou encore entre 450 et 520 °C, des températures inférieures à 500 °C étant souvent avantageuses.

Le catalyseur régénéré contient un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore dans les proportions respectives indiquées ci-dessus. Suite à la régénération la fonction hydrogénante comprenant les éléments du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur régénéré se trouve sous une forme oxyde. Il peut également contenir d'autres dopants que le phosphore, tel que décrit ci-dessus.

De préférence, la mise en contact de l'étape a) est effectuée par imprégnation du catalyseur régénéré par une solution d'imprégnation comprenant au moins un composé de formule (I) de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

- 10 Le composé de formule (I) peut avantageusement être déposé en une ou plusieurs étapes soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'homme du métier de la même façon que décrite précédemment et avec les rapports molaires par élément du groupe VIB ou du groupe VIII décrits ci-dessus.
- 15 Les conditions opératoires décrites ci-avant concernant la maturation et le séchage sont bien entendu applicables dans le cadre de ce dernier mode de réalisation.

### **Introduction du composé de formule (I) par phase gazeuse**

Selon deux variantes, le catalyseur frais selon l'invention peut être préparé en mettant en œuvre une étape d'addition dudit composé de formule (I) par la phase gazeuse telle que décrite dans les demandes françaises déposées sous les numéros nationaux 17/53.921 et 17/53.922. Selon ces variantes, le procédé de préparation dudit catalyseur ne fait pas intervenir d'étape classique d'imprégnation dudit composé de formule (I). Par conséquent il n'est pas nécessaire de procéder à une étape de séchage après introduction du composé de formule (I).

- 25 Selon la première des deux variantes, le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend les étapes suivantes :
- i) on dépose au moins un composé de formule (I) sur un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine en mettant en œuvre une étape dans

- laquelle on met en présence simultanément ledit support et le composé de formule (I) à l'état liquide et sans contact physique entre le support et le composé de formule (I) à l'état liquide, à une température inférieure à la température d'ébullition du composé de formule (I) et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée à l'état gazeux au support,
- 5
- ii) on met en contact au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII, et éventuellement du phosphore avec le support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine,
- 10
- iii) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape ii),  
l'étape i) étant réalisée avant ou après les étapes ii) et iii) ou pendant l'étape iii).

Cette variante se caractérise par le fait que l'addition du composé de formule (I) sur le support est réalisée sans contact physique avec le composé de formule (I) à l'état liquide, c'est-à-dire sans imprégnation du support par le liquide. Le procédé repose sur le principe de l'existence d'une pression de vapeur du composé de formule (I) qui est générée par sa phase liquide à une température et à une pression données. Ainsi une partie des molécules de composé de formule (I) à l'état liquide passe à l'état gazeux (vaporisation) et est alors transférée (par voie gazeuse) au support. Cette

15

étape i) de mise en présence est réalisée pendant une durée suffisante pour atteindre la teneur ciblée en composé de formule (I) dans le support.

20

Généralement, l'étape i) est réalisée à une pression absolue comprise entre 0 et 1 MPa.

De préférence, la température de mise en œuvre de l'étape i) est inférieure à 200 °C, de préférence comprise entre 10 °C et 150 °C, de manière plus préférée comprise entre 25 °C et 120 °C.

25

Selon la seconde des deux variantes, le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- i') on dépose au moins un composé de formule (I) sur un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine en mettant en œuvre une étape
- 30

- dans laquelle on met en présence, dans une enceinte fermée ou ouverte, le support avec un solide poreux contenant au moins un composé de formule (I), cette étape étant réalisée dans des conditions de température, de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée par
- 5 voie gazeuse du solide poreux au support,
- ii) on met en contact au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII, et éventuellement du phosphore avec le support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine,
- 10 iii) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape ii),  
l'étape i') étant réalisée séparément avant ou après les étapes ii) et iii).

Selon cette seconde variante, l'addition du composé de formule (I) consiste à mettre en présence, dans une enceinte ouverte ou fermée, un premier lot de solide poreux riche en un composé de formule (I) qui a été préalablement déposé sur ledit solide à

15 l'état liquide, avec un support (second lot de solide poreux pauvre en ledit composé de formule (I)). L'objectif de cette mise en présence des solides poreux est de permettre un transfert gazeux d'une partie du composé de formule (I) contenu dans le premier lot de solide poreux dans le second lot de solide poreux. Selon l'invention, le terme "pauvre en composé de formule (I)" couvre notamment le cas où le second

20 lot de solide poreux est exempt dudit composé de formule (I).

Cette seconde variante repose aussi sur le principe de l'existence d'une pression de vapeur du composé de formule (I) à une température et une pression données. Ainsi une partie des molécules de composé de formule (I) du lot de solide poreux riche en composé de formule (I) passe sous forme gazeuse (vaporisation) et est alors

25 transférée (par voie gazeuse) au support (solide pauvre en composé de formule (I)). Selon l'invention, le solide poreux riche en composé de formule (I) joue le rôle de source en composé de formule (I) pour enrichir en composé de formule (I) le support (solide poreux pauvre en composé de formule (I)).

Le solide poreux riche en composé de formule (I) est avantageusement un support

30 poreux, de préférence un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine

pouvant contenir au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, et éventuellement du phosphore.

Le ratio massique (premier lot de solide riche en composé de formule (I)) / (support ou second lot de solide pauvre en composé de formule (I)) est fonction de la  
5 distribution poreuse des solides et de l'objectif en terme de quantité visée en composé de formule (I) sur les solides issus de l'étape a) de mise en présence. Ce ratio massique est généralement inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur à 2 et de manière encore plus préférée compris entre 0,05 et 1, bornes comprises.

L'étape de mise en présence des lots de solides poreux est de préférence menée  
10 dans des conditions de température et de pression contrôlées et de sorte que la température soit inférieure à la température d'ébullition dudit composé de formule (I) à transférer par voie gazeuse. De préférence, la température de mise en œuvre est inférieure à 150°C et la pression absolue est généralement comprise entre 0 et 1 MPa, de préférence entre 0 et 0,5 MPa et de manière plus préférée comprise entre 0  
15 et 0,2 MPa. On pourra ainsi opérer l'étape de mise en présence dans une enceinte ouverte ou fermée, avec éventuellement un contrôle de la composition du gaz présent dans l'enceinte.

Lorsque l'étape de mise en présence des solides poreux se fait dans une enceinte ouverte, on s'assurera que l'entraînement du composé de formule (I) hors de  
20 l'enceinte soit limité autant que possible. Alternativement, l'étape de mise en présence des solides poreux peut être réalisée dans une enceinte fermée par exemple dans un container de stockage ou de transport du solide étanche aux échanges gazeux avec le milieu extérieur.

Le terme "mise en présence" désigne le fait que les solides sont présents en même  
25 temps dans l'enceinte sans qu'il y ait nécessairement un contact physique des deux lots de solides.

Le terme "riche en composé de formule (I)" traduit le fait que le solide contient plus de 50% de la quantité totale dudit composé de formule (I) mise en œuvre dans l'étape i), de préférence au moins 60%, de préférence au moins 80%, de préférence  
30 au moins 90% et de préférence 100%. Selon un mode de réalisation, en début de l'étape i'), le solide poreux riche en composé de formule (I) contient 100% de la quantité totale mise en jeu à l'étape i') et le support (second lot de solide pauvre en

composé de formule (I)) contient donc 0% de la quantité totale en ledit composé de formule (I).

Les deux variantes de préparation du catalyseur (frais) par phase gazeuse peuvent être effectuées selon deux modes de réalisation.

- 5 Selon un premier mode de réalisation, on introduit d'abord la phase active comprenant au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore sur un support poreux (étape ii), puis on sèche (étape iii), puis le support séché contenant la phase métallique active et éventuellement du phosphore est traité selon
- 10 l'étape i) ou i') de mise en présence avec au moins un composé de formule (I) à l'état liquide ou un solide poreux contenant au moins un composé de formule (I) de manière à fournir un catalyseur additivé dudit composé de formule (I). Selon une variante de ce premier mode de réalisation, l'étape i) est réalisée en même temps que l'étape iii).
- 15 Selon un autre mode de réalisation, le support est d'abord soumis à une étape d'addition du composé de formule (I) de manière à fournir un support de catalyseur additivé du composé organique (étape i) ou i')), qui après une phase facultative de maturation, est envoyé à l'étape d'imprégnation de la phase active (étape ii) puis au séchage (étape iii).
- 20 Dans les deux modes de réalisation, le support poreux peut notamment déjà contenir un composé organique additionnel différent du composé de formule (I). De même, ce composé organique additionnel peut être introduit avec la solution contenant la phase active des métaux et éventuellement le phosphore.

Selon deux autres variantes, l'étape d'addition dudit composé de formule (I) par la

25 phase gazeuse peut également être effectuée sur un catalyseur régénéré.

Selon ces deux variantes, le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 5 i'') on dépose au moins un composé de formule (I) sur un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, en mettant en œuvre une étape dans laquelle on met en présence simultanément ledit catalyseur régénéré et au moins un composé de formule (I) à l'état liquide et sans contact physique entre le catalyseur régénéré et le composé de formule (I) à l'état liquide, à une
- 10 température inférieure à la température d'ébullition du composé de formule (I) et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée à l'état gazeux au catalyseur régénéré, ou
- 15 i''') on dépose au moins un composé de formule (I) sur un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, en mettant en œuvre une étape dans laquelle on met en présence, dans une enceinte fermée ou ouverte, le catalyseur régénéré avec un solide poreux contenant au moins un composé de formule
- 20 (I), cette étape étant réalisée dans des conditions de température, de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée par voie gazeuse du solide poreux au catalyseur régénéré.

Le catalyseur additivé frais ou réjuvéné obtenu par l'introduction du composé de formule (I) par phase gazeuse tel que décrit ci-dessus peut également être traité par

25 une ou plusieurs étapes subséquentes afin d'incorporer un ou plusieurs autres composés organiques additionnels différents de celui employé à l'étape i) i'), i'') ou i'''). L'incorporation d'un ou plusieurs autres composés organiques additionnels différents peut être réalisée au moyen des procédés d'addition par phase gazeuse ou selon toute autre méthode connue de l'Homme du métier comme par exemple par

30 imprégnation d'une solution contenant le composé organique additionnel.

## Sulfuration

Avant son utilisation pour la réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, il est avantageux de transformer le catalyseur obtenu selon l'un des quelconques modes d'introduction décrit dans la présente invention en un catalyseur sulfuré afin de former son espèce active. Cette étape d'activation ou de sulfuration s'effectue par les méthodes bien connues de l'homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

A l'issue de l'étape b) selon les différents modes de préparation du procédé selon l'invention, ledit catalyseur obtenu est donc avantageusement soumis à une étape de sulfuration, sans étape de calcination intermédiaire.

Ledit catalyseur séché est avantageusement sulfuré de manière *ex situ* ou *in situ*. Les agents sulfurants sont le gaz H<sub>2</sub>S, le soufre élémentaire, le CS<sub>2</sub>, les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à 400 °C contenant des composés soufres ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tel que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol) et les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure. Le catalyseur peut également être sulfuré par le soufre contenu dans la charge à désulfurer. De manière préférée, le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'un agent sulfurant et d'une charge hydrocarbonée. De manière très préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'une charge hydrocarbonée additivée de disulfure de diméthyle.

## Procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage

Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur selon l'invention ou préparé selon le procédé de préparation selon l'invention dans des procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

Le catalyseur selon l'invention et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration est avantageusement utilisé pour les réactions d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel, éventuellement en mélanges ou encore à partir d'une coupe hydrocarbonée issue de la biomasse et plus particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodéazotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodémétallation ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.

10 Dans ces utilisations, le catalyseur selon l'invention et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration présente une activité améliorée par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur. Ce catalyseur peut aussi avantageusement être utilisé lors du prétraitement des charges de craquage catalytique ou d'hydrocraquage, ou l'hydrodésulfuration des résidus ou l'hydrodésulfuration poussée des gazoles (ULSD Ultra Low Sulfur Diesel selon la terminologie anglo-saxonne).

Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou plus généralement des charges issues de la biomasse, prises seules ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessus, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent également des métaux.

Les conditions opératoires utilisées dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont généralement les suivantes : la température est avantageusement comprise entre 180 et 450 °C, et de préférence entre 250 et 440 °C, la pression est avantageusement comprise entre 0,5 et 30 MPa, et de préférence entre 1 et 18 MPa,

la vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 20 h<sup>-1</sup> et de préférence entre 0,2 et 5 h<sup>-1</sup>, et le rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est avantageusement compris entre 50 l/l à 5000 l/l et de préférence 80 à 2000 l/l.

Selon un premier mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration (HDS) d'une coupe gazole réalisé en présence d'au moins un catalyseur selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement selon l'invention vise à éliminer les composés soufrés présents dans ladite coupe gazole de façon à atteindre les normes environnementales en vigueur, à savoir une teneur en soufre autorisée jusqu'à 10 ppm. Il permet aussi de réduire les teneurs en aromatiques et en azote de la coupe gazole à hydrotraiter.

Ladite coupe gazole à hydrotraiter selon le procédé de l'invention contient de 0,02 à 5,0 % poids de soufre. Elle est avantageusement issue de la distillation directe (ou gazole straight run selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges plus lourdes et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite coupe gazole présente préférentiellement au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique.

Le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole selon l'invention est mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre 200 et 400°C, préférentiellement entre 300 et 380°C, une pression totale comprise entre 2 MPa et 10 MPa et plus préférentiellement entre 3 MPa et 8 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et

- pression, par volume de charge liquide, compris entre 100 et 600 litres par litre et plus préférentiellement entre 200 et 400 litres par litre et une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 1 et 10 h<sup>-1</sup>, préférentiellement entre 2 et 8 h<sup>-1</sup>. La VVH correspond à l'inverse du temps de contact exprimée en heure et est définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans l'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement selon l'invention. L'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole selon l'invention est préférentiellement opérée en lit fixe, en lit mobile ou en lit bouillonnant, de préférence en lit fixe.
- 5
- 10 Selon un second mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration, hydrodéazotation, hydrogénation des aromatiques) et/ou d'hydrocraquage d'une coupe de distillat sous vide réalisé en présence d'au moins un catalyseur selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement et/ou
- 15 d'hydrocraquage, autrement appelé procédé de prétraitement d'hydrocraquage ou d'hydrocraquage selon l'invention vise selon les cas à éliminer les composés soufrés, azotés ou aromatiques présents dans ladite coupe distillat de façon à effectuer un prétraitement avant conversion dans des procédés de craquage catalytique ou d'hydroconversion, ou à hydrocraquer la coupe distillat qui aurait éventuellement été
- 20 prétraitée auparavant si besoin.

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide décrits ci-dessus. Généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340 °C à pression atmosphérique. La charge peut être par

25 exemple des distillats sous vide ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée ou des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch ou encore tout mélange des charges précédemment citées. En général, les charges ont

30 un point d'ébullition T5 supérieur à 340 °C à pression atmosphérique, et mieux encore

supérieur à 370°C à pression atmosphérique, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C. La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement supérieure à 200 ppm poids, de préférence comprise  
5 entre 500 et 10 000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5,0 % poids. La charge peut éventuellement contenir des métaux (par exemple le nickel et vanadium). La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3 000 ppm poids.

Le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est généralement mis en  
10 contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250°C et 480°C, avantageusement comprise entre 320°C et 450°C, de préférence entre 330°C et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse volumique étant  
15 comprise entre 0,1 et 20,0 h<sup>-1</sup> et de préférence 0,1-6,0 h<sup>-1</sup>, de préférence, 0,2-3,0 h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, soit compris entre 80 et 5 000 l/l et le plus souvent entre 100 et 2 000 l/l. Ces conditions  
20 opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C à pression atmosphérique, et mieux inférieurs à 370°C à pression atmosphérique, supérieures à 15% et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%.

25 Les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide mettant en œuvre les catalyseurs selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression,  
30 généralement entre 2 MPa et 6 MPa.

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, ou encore dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydrorafinage situé en amont du catalyseur de la présente invention.

Selon un troisième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est avantageusement mis en œuvre comme prétraitement dans un procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (ou procédé FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Les conditions opératoires du prétraitement en termes de gamme de température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire sont généralement identiques à celles décrites ci-dessus pour les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide. Le procédé FCC peut être exécuté de manière classique connue des hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. On trouvera par exemple une description sommaire du craquage catalytique dans ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 à 64.

Selon un quatrième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration) d'une coupe d'essence en présence d'au moins un catalyseur selon l'invention.

Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, l'hydrotraitement (notamment l'hydrodésulfuration) des essences doit permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents afin de limiter la perte d'indice d'octane.

La charge est généralement une coupe d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation compris entre 30 et 260 °C. De préférence, cette coupe d'hydrocarbures est une coupe du type essence. De manière très préférée, la coupe essence est une coupe essence oléfinique issue par exemple d'une unité de craquage catalytique  
5 (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne).

Le procédé d'hydrotraitement consiste à mettre en contact la coupe d'hydrocarbures avec le catalyseur selon l'invention et de l'hydrogène dans les conditions suivantes: à une température comprise entre 200 et 400 °C, de préférence comprise entre 230 et 330 °C, à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise  
10 entre 1,5 et 2,5 MPa, à une Vitesse Volumique Horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence comprise entre 2 et 6 h<sup>-1</sup> et à un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 600 NI/l, de préférence compris entre 200 et 400 NI/l.

15 Le procédé d'hydrotraitement des essences peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant. Si le procédé est mis en œuvre au moyen d'au moins deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de l'H<sub>2</sub>S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur  
20 d'hydrodésulfuration.

Les exemples qui suivent démontrent le gain d'activité important sur les catalyseurs préparés selon le procédé selon l'invention par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur et précisent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## EXEMPLES

25

### **Exemple 1 : Préparation des catalyseurs CoMoP sur alumine sans composé organique C1 et C2 (non-conformes à l'invention).**

Sur un support d'alumine présentant une surface BET de 230 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure de 0,78 ml/g et un diamètre moyen des  
30 pores de 11,5 nm défini comme le diamètre médian en volume par porosimétrie au

mercure et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (21,1 g) et d'hydroxyde de cobalt (5,04 g) dans 11,8 g d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85% poids. Après  
5 imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 24 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 90°C pendant 16 heures. Le précurseur de catalyseur séché ainsi obtenu est noté C1. La calcination du précurseur de catalyseur C1 à 450°C pendant 2 heures conduit au catalyseur calciné C2. La composition finale en métaux du précurseur de catalyseur C1 et du  
10 catalyseur C2 exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 19,5 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 3,8 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,7 \pm 0,1$  % poids.

**Exemple 2 : Préparation des catalyseurs CoMoP sur alumine C3 (non conforme à l'invention) et C4 (conforme à l'invention) par co-imprégnation.**

15 Sur le support d'alumine décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (28,28 g) et d'hydroxyde de cobalt (6,57 g) dans 15,85 g d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85% et de l'eau. Après homogénéisation du mélange  
20 précédent, 38 g d'acide citrique ont été ajoutés avant ajustement du volume de solution au volume poreux du support par addition d'eau. Le rapport molaire (acide citrique)/Mo est égal à 1 mol/mol et celui (acide citrique)/Co est égal à 2,7 mol/mol. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 24 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 120°C  
25 pendant 16 heures. Le catalyseur séché et additivé d'acide citrique ainsi obtenu est noté C3. La composition finale du catalyseur C3, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 19,6 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 3,7 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,7 \pm 0,1$  % poids.

Le catalyseur C4 est préparé de manière analogue au catalyseur C3, mais après homogénéisation de la solution métallique contenant du cobalt, du molybdène et du phosphore, de l'acide 4-aminobutanoïque est ajouté, là aussi dans une proportion de 1 mole par mole de molybdène ou encore 2,8 moles par mole de cobalt. Le catalyseur C4 a été laissé à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12 heures à température ambiante, puis séché à 120°C pendant 16 heures. La composition finale du catalyseur C4, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 19,5 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 3,6 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,6 \pm 0,1$  % poids.

10

**Exemple 3 : Préparation du catalyseur CoMoP sur alumine C5 (conforme à l'invention) par post-additivation.**

On imprègne 18 g de précurseur de catalyseur C1 décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé » avec une solution aqueuse contenant 2 g d'acide 4-aminobutanoïque et dont le volume est égal au volume poreux du précurseur de catalyseur C1. Les quantités engagées sont telles que la quantité d'acide 4-aminobutanoïque est de 0,8 mole par mole de molybdène (correspondant à 2,2 moles par mole de cobalt). Les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 16 h à température ambiante. Le précurseur de catalyseur C5 est alors séché à 120°C durant 2 heures pour donner le catalyseur C5. La composition finale en métaux du catalyseur C5 rapportée au poids du catalyseur sec est :  $\text{MoO}_3 = 19,5 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 3,8 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,7 \pm 0,1$  % poids.

**Exemple 4 : Evaluation en hydrodésulfuration (HDS) de gazole des catalyseurs C1, C2 et C3 (non conformes à l'invention) et C4 et C5 (conformes à l'invention).**

Les catalyseurs C1, C2 et C3 (non conformes à l'invention) et C4 et C5 (conformes à l'invention) ont été testés en HDS de gazole.

Les caractéristiques de la charge gazole utilisée sont les suivantes : densité à 15 °C = 0,8522 g/cm<sup>3</sup>, teneur en soufre = 1,44 % en poids.

- Distillation Simulée :

- PI : 155 °C
  - 10 % : 247 °C
  - 50 % : 315 °C
  - 90 % : 392 °C
- 5      – PF : 444 °C

Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut.

Les précurseurs de catalyseurs sont préalablement sulfurés in situ à 350 °C dans le réacteur sous pression au moyen du gazole du test auquel est additionné 2% en poids de diméthylsulfure.

10

Les tests d'hydrodésulfuration ont été conduits dans les conditions opératoires suivantes : une pression totale de 7 MPa, un volume de catalyseur de 30 cm<sup>3</sup>, une température de 330 à 360 °C, avec un débit d'hydrogène de 24 l/h et avec un débit de charge de 60 cm<sup>3</sup>/h.

15 Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 1. Elles sont exprimées en degrés Celsius par rapport au catalyseur C2 (comparatif) choisi comme référence : elles correspondent à l'écart de température à appliquer pour atteindre 50 ppm de soufre dans l'effluent. Une valeur négative signifie que la cible de teneur en soufre est atteinte pour une température plus basse et qu'il y a donc un gain d'activité. Une valeur positive signifie que la cible de teneur en soufre est atteinte pour une température plus élevée et qu'il y a donc une perte d'activité.

20

Le Tableau 1 montre clairement le gain sur l'effet catalytique apporté par les composés organiques selon l'invention. En effet, les catalyseurs C4 et C5 (selon l'invention) présentent une activité supérieure à celles obtenues pour tous les autres catalyseurs évalués.

25

L'avantage des catalyseurs selon l'invention est significatif alors qu'ils présentent une plus faible proportion de composé organique que le catalyseur C3, avec ainsi une efficacité intrinsèque supérieure à celle des autres composés pour lesquels il est nécessaire d'introduire une plus grande proportion de composé pour observer un effet catalytique important.

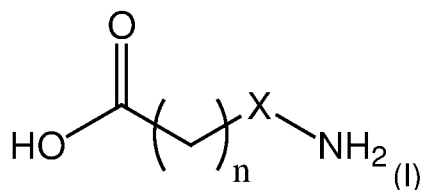
30

Tableau 1 : Activités relatives à iso-volume en hydrodésulfuration de gazole des catalyseurs C1 et C3 (non conformes à l'invention) et C4 et C5 (conformes à l'invention) par rapport au catalyseur C2 (non-conforme).

Catalyseur (comparatif ou selon l'invention)	Composé organique utilisé et rapport molaire composé / Mo	Mode d'introduction du composé organique	Activité HDS
C1 (comp)	néant	Sans objet	Base + 1,0 °C
C2 (comp)	néant	Sans objet	Base
C3 (comp)	Acide citrique – 1,0 mol/mol Mo	Co-imprégnation	Base – 2,9 °C
<b>C4 (inv)</b>	<b>Acide 4- aminobutanoïque – 0,8 mol/mol Mo</b>	<b>Co-imprégnation</b>	<b>Base -4,1 °C</b>
<b>C5 (inv)</b>	<b>Acide 4- aminobutanoïque – 0,8 mol/mol Mo</b>	<b>Post-additivation</b>	<b>Base -4,2 °C</b>

## REVENDEICATIONS

1. Catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB, et au moins un composé de formule (I)



dans laquelle X est choisi parmi un groupement méthylène  $\text{CH}_2$  et un groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  et n est choisi parmi 2 et 3.

2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel le composé de formule (I) est choisi parmi l'acide 4-aminobutanoïque, l'acide 5-aminopentanoïque et l'acide 4-amino-4-oxobutanoïque.
3. Catalyseur selon l'une des revendication 1 ou 2, dans lequel le composé de formule (I) est l'acide 4-aminobutanoïque.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur et la teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport molaire élément du groupe VIII sur élément du groupe VIB dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,8.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, lequel contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimé en  $\text{P}_2\text{O}_5$  par rapport au poids total du catalyseur et le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05.

7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur en composé de formule (I) est comprise entre 1 et 45 % poids par rapport au poids total du catalyseur.
8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, lequel contient en outre un composé organique autre que le composé de formule (I) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
9. Catalyseur selon la revendication 8, dans lequel le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.
10. Catalyseur selon la revendication 9, dans lequel le composé organique autre que le composé de formule (I) est choisi parmi la  $\gamma$ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone et la 1-méthyl-2-pipéridinone.
11. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10, étant au moins partiellement sulfuré.

12. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) on met en contact au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII, au moins un composé de formule (I) et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, ou on met en contact un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, avec au moins un composé de
- 10 formule (I), de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une température inférieure à 200 °C, sans le calciner ultérieurement.

13. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :

- 15 i) on dépose au moins un composé de formule (I) sur un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine en mettant en œuvre une étape dans laquelle on met en présence simultanément ledit support et le composé de formule (I) à l'état liquide et sans contact physique entre le support et le composé de formule (I) à l'état liquide, à une température inférieure à la
- 20 température d'ébullition du composé de formule (I) et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée à l'état gazeux au support,
- ii) on met en contact au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII, et
- 25 éventuellement du phosphore avec le support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine,
- iii) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape ii),
- l'étape i) étant réalisée avant ou après les étapes ii) et iii) ou pendant l'étape iii).

14. Procédé de préparation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :

- 5 i') on dépose au moins un composé de formule (I) sur un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine en mettant en œuvre une étape dans laquelle on met en présence, dans une enceinte fermée ou ouverte, le support avec un solide poreux contenant au moins un composé de formule (I), cette étape étant réalisée dans des conditions de température, de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée par voie gazeuse du solide poreux au support,
- 10 ii) on met en contact au moins un composé comportant un élément du groupe VIB, au moins un composé comportant un élément du groupe VIII, et éventuellement du phosphore avec le support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine,
- 15 iii) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape ii), l'étape i') étant réalisée séparément avant ou après les étapes ii) et iii).

15. Procédé de préparation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant les étapes suivantes :

- 20 i'') on dépose au moins un composé de formule (I) sur un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, en mettant en œuvre une étape dans laquelle on met en présence simultanément ledit catalyseur régénéré et au moins un composé de formule (I) à l'état liquide et sans contact physique entre le catalyseur régénéré et le composé de formule (I) à l'état liquide, à une
- 25 température inférieure à la température d'ébullition du composé de formule (I) et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée à l'état gazeux au catalyseur régénéré, ou

- i''') on dépose au moins un composé de formule (I) sur un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, en mettant en œuvre une étape dans laquelle
- 5 on met en présence, dans une enceinte fermée ou ouverte, le catalyseur régénéré avec un solide poreux contenant au moins un composé de formule (I), cette étape étant réalisée dans des conditions de température, de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé de formule (I) est transférée par voie gazeuse du solide poreux au catalyseur régénéré.
- 10 16. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement  
nationalFA 854786  
FR 1855775

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 638 361 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 15 février 1995 (1995-02-15)	1-12,14, 16	B01J31/04 B01J31/34
Y	* revendications 1, 19 * * page 7, lignes 11, 22-25, 44, 47, 52-54 * * page 4, lignes 13-21 * * page 5, lignes 1-3 * * page 8, lignes 28-31, 38-42 * * page 6, dernier alinéa *	1-12,14, 16	C10G49/04 B01J23/882
X	FR 3 035 601 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 4 novembre 2016 (2016-11-04)	1-12,14, 16	
Y	* revendications 8, 14-16, 18 * * composé C6 *	1-12,14, 16	
X	CN 102 463 151 B (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 21 mai 2014 (2014-05-21) * le document en entier *	13,15	
X	& Peng Shaozhong: "CN102463151B -PREPARATION METHOD OF HYDROTREATMENT CATALYST Translated" In: "CN102463151B - Translated", 23 mai 2012 (2012-05-23), XP055575107, * le document en entier *	13,15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mars 2019		Marchand, Karin	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1855775 FA 854786**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-03-2019**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0638361	A1	15-02-1995	DE 69419677 D1	02-09-1999
			DE 69419677 T2	16-03-2000
			EP 0638361 A1	15-02-1995
			JP 3382619 B2	04-03-2003
			TW 276245 B	21-05-1996
			WO 9417910 A1	18-08-1994
			-----	
FR 3035601	A1	04-11-2016	CN 107530690 A	02-01-2018
			EP 3288678 A1	07-03-2018
			FR 3035601 A1	04-11-2016
			JP 2018520842 A	02-08-2018
			TW 201701950 A	16-01-2017
			US 2018290131 A1	11-10-2018
			WO 2016173759 A1	03-11-2016
-----				
CN 102463151	B	21-05-2014	AUCUN	
-----				