

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 049 475

②1 N° d'enregistrement national : **16 52743**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 31/02 (2017.01), B 01 J 23/85, 23/882, C 10 G 45/08**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.03.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.10.17 Bulletin 17/40.

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) : LAURENTI DOROTHEE, MUNIRATHINAM RAJESH, PIRNGRUBER GERHARD et UZIO DENIS.

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

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **CATALYSEUR A BASE DE CATECHOLAMINE 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 choisi du groupe VIII et/ou du groupe VIB, et au moins une catécholamine. L'invention concerne également le procédé de préparation dudit catalyseur et son utilisation dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

FR 3 049 475 - A1



L'invention concerne un catalyseur contenant une catécholamine, sa méthode de préparation et son utilisation dans le domaine de l'hydrotraitement et/ou de l'hydrocraquage.

Un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but d'éliminer
5 les composés soufrés ou azotés contenus dans celles-ci afin de respecter les spécifications en vigueur (teneur en soufre, teneur en aromatiques etc..) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, fioul domestique, carburéacteur). Il peut également s'agir de prétraiter une charge afin d'en éliminer les impuretés ou de l'hydrogéner avant de la traiter dans différents procédés de
10 transformation, tels que par exemple les procédés de reformage, d'hydrocraquage de distillats sous vide, de craquage catalytique, d'hydroconversion de résidus atmosphériques ou sous vide. La composition et l'utilisation des catalyseurs d'hydrotraitement sont particulièrement bien décrites dans l'article de B. S. Clausen, H. T. Topsøe, et F.E. Massoth, issu de l'ouvrage *Catalysis Science and*
15 *Technology*, volume 11 (1996), Springer-Verlag.

La sévèrisation des normes sur les carburants dans la communauté européenne (Journal Officiel de l'Union européenne, L76, 22 mars 2003, Directive 2003/70/CE, pages L76/10-L76/19) a contraint les raffineurs à réduire très fortement la teneur en soufre dans les carburants diesel et les essences (au maximum 10 parties par
20 million poids (ppm) de soufre au 1^{er} janvier 2009, contre 50 ppm au 1^{er} janvier 2005). Par ailleurs, les raffineurs se trouvent contraints d'utiliser des charges de plus en plus réfractaires aux procédés d'hydrotraitement. Ces charges nécessitent donc des catalyseurs possédant des fonctions hydrodésulfurantes et hydrogénantes fortement améliorées par rapport aux catalyseurs traditionnels.

25 Enfin, contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, l'hydrodésulfuration des essences obtenues par craquage, qu'il soit catalytique ou non catalytique, doit répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences, tout en limitant l'hydrogénation des composés insaturés (oléfines) présents. L'hydrogénation des oléfines présentes dans les essences ex
30 craquage entraîne une chute très importante de l'indice d'octane. Il faut donc

trouver des catalyseurs qui sont très sélectifs pour l'hydrodésulfuration des composés soufrés et minimisent l'hydrogénation des oléfines.

Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques comprennent généralement un support d'oxyde et une phase active à base de métaux des groupes VIB et VIII
5 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 sa forme oxyde. Avant leur utilisation dans une
10 réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active qui est un sulfure de métaux de transition.

Afin d'améliorer les performances de ces catalyseurs, plusieurs axes ont été étudiés. Parmi eux, l'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer leur activité a été préconisé par l'Homme du
15 métier, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure.

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.
20 Une famille de composés maintenant bien connue de la littérature concerne les composés azotés chélatants (EP0181035, EP1043069 et US6540908) avec, à titre d'exemple, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine ou l'acide nitrilotriacétique (NTA).

Dans la famille des composés organiques contenant de l'oxygène, l'utilisation de
25 mono-, -di- ou polyalcools éventuellement étherifiés est décrite dans les documents WO96/41848, WO01/76741, US4012340, US3954673, EP601722, et WO2005/035691. L'art antérieur évoque plus rarement des additifs comportant des fonctions ester (EP1046424, WO2006/077326).

On trouve aussi plusieurs brevets qui revendiquent l'utilisation d'acides
30 carboxyliques (EP1402948, EP0482817).

Le document US2014/0305842 décrit l'utilisation de composés hétérocycliques, contenant de l'oxygène ou de l'azote dans le cycle, tels que des lactames, des oxacycloalcanes ou des lactones.

Le document US2012/0205292 décrit l'utilisation de composés contenant de
5 l'oxygène et de l'azote, tels que les acides aminocarboxyliques ou les aminoalcools.

Le document WO 2014/056846 A1 décrit des additifs polymérisés. Des monomères sont mis en contact avec le support et polymérisés, à l'aide d'un initiateur et/ou par augmentation de la température, avant ou après l'imprégnation
10 des métaux des groupes VIB et VIII sur le support. L'utilisation des polymères semble améliorer la dispersion de la phase active.

Cependant, à notre connaissance, aucun des documents portant sur les catalyseurs additivés ne décrit l'utilisation d'une catécholamine.

15 **Résumé**

L'invention vise à proposer un catalyseur ayant des performances catalytiques améliorées.

Plus particulièrement, l'invention concerne un catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément choisi du
20 groupe VIII et/ou du groupe VIB, et au moins une catécholamine.

La demanderesse a en effet constaté que l'utilisation d'une catécholamine sur un catalyseur contenant au moins un élément choisi du groupe VIII et/ou du groupe VIB, permettait d'obtenir un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage montrant des performances catalytiques améliorées, notamment un augmentation
25 de l'activité catalytique et/ou une augmentation de la sélectivité.

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.

L'augmentation de la sélectivité en hydrodésulfuration (vis-à-vis de l'hydrogénation des oléfines) quant à elle est particulièrement intéressante dans une application
5 en hydrodésulfuration des essences provenant du craquage catalytique.

De même, le procédé de préparation du catalyseur à base d'une catécholamine présente l'avantage de ne pas nécessiter d'initiateur chimique pour la polymérisation lorsqu'elle a lieu.

Selon une variante, la catécholamine est choisie parmi la dopamine, la
10 noradrénaline, l'adrénaline et l'isoprénaline, seule ou en mélange. Selon une variante préférée, la catécholamine est la dopamine.

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 %
15 poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.

Selon une variante, le catalyseur contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,01 et 20 % poids exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur et le rapport phosphore sur l'élément du groupe VIB
20 dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,01.

Selon une variante, la teneur en catécholamine est comprise entre 1 et 40 % poids par rapport au poids du support.

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

25 Selon cette variante, 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.

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

L'invention concerne également le procédé de préparation dudit catalyseur comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) on met en contact au moins un composant d'un élément du groupe VIB et/ou au moins un composant d'un élément du groupe VIII, au moins une catécholamine et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, 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.

10 Selon une variante préférée, la catécholamine est la dopamine.

Selon une variante, l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1) on prépare un support comprenant une catécholamine,
- a2) on imprègne le support obtenu à l'étape a1) par une solution d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB et/ou
15 au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

Selon cette variante à l'étape a1) le support comprenant une catécholamine est préparé en introduisant une catécholamine à tout moment de la préparation du support, et de manière préférentielle lors de la mise en forme du support, ou par
20 imprégnation sur un support déjà formé.

Selon une autre variante, l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1') on met en contact par co-imprégnation une solution contenant au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII, au moins une catécholamine et éventuellement du phosphore avec
25 un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

Selon une autre variante, l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1'') on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du
30 groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore pour obtenir un support imprégné,

a2”) on sèche le support imprégné obtenu à l’étape a1”) à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché, et optionnellement on calcine le support imprégné séché pour obtenir un support imprégné calciné,

- 5 a3”) on imprègne le support imprégné séché et éventuellement calciné obtenu à l’étape a2”) par une solution d’imprégnation comprenant une catécholamine de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

L’invention concerne également l’utilisation du catalyseur selon l’invention ou préparé selon le procédé de préparation selon l’invention dans un procédé
10 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^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10
15 selon la nouvelle classification IUPAC.

On entend par hydrotraitement des réactions englobant notamment l’hydrodésulfuration (HDS), l’hydrodézotation (HDN), l’hydrodéoxygénation (HDO) et l’hydrogénation des aromatiques (HDA).

20 **Description détaillée de l’invention**

Catalyseur

Le catalyseur selon l’invention comprend un support à base d’alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément choisi du groupe VIII et/ou du groupe VIB, et au moins une catécholamine.

- 25 La fonction hydrogénante, désulfurante et désazotante dudit catalyseur, aussi appelée phase active, est assurée par au moins un élément du groupe VIB et/ou par au moins un élément du groupe VIII. De préférence, le catalyseur selon

l'invention comprend au moins un élément du groupe VIB et 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 cobalt et le nickel. Avantageusement, la phase active 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.

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.

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 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 peut comprendre également du phosphore 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.

Lorsque le phosphore est présent, la teneur en phosphore dans ledit catalyseur est de préférence comprise entre 0,01 et 20 % poids exprimé en P_2O_5 , de préférence entre 0,01 et 15 % poids exprimé en P_2O_5 , et de manière très préférée entre 0,02 et 10 % poids exprimé en P_2O_5 .

Lorsque le phosphore est présent, le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,01, de préférence

supérieur ou égal à 0,05, de préférence compris entre 0,05 et 1, et de manière très préférée compris entre 0,06 et 0,5.

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

- 5 Lorsque le support dudit catalyseur est à base d'alumine, il contient plus de 50 % d'alumine par rapport au poids du support et, de façon préférée, il contient uniquement de l'alumine. L'alumine peut être présente sous une forme cristallographique de type alumine gamma, delta, thêta, alpha, prises seules ou en mélange.
- 10 Le support d'alumine présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 2 cm³.g⁻¹, de préférence entre 0,4 et 1,5 cm³.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,
- 15 methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

La surface spécifique du support d'alumine est avantageusement comprise entre 5 et 400 m².g⁻¹, de préférence entre 10 et 350 m².g⁻¹, de manière plus préférée entre 40 et 350 m².g⁻¹. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention

20 par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, méthode décrite dans le même ouvrage cité ci-dessus.

Dans un autre cas préféré, le support dudit catalyseur est une silice-alumine. Dans ce cas, le support à base de silice-alumine contient au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids du support. La teneur en silice dans le support est

25 d'au plus 50% poids par rapport au poids du support, le plus souvent inférieure ou égale à 45% poids, de préférence inférieure ou 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 Si(OEt)₄.

Dans un autre cas préféré, le support est à base de silice. Dans ce cas, il contient plus de 50 % poids de silice par rapport au poids du support et, de façon générale, il contient uniquement de la silice.

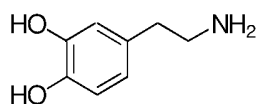
5 Selon une variante particulièrement préférée, le support est constitué d'alumine, de silice ou de silice-alumine.

Le support peut aussi avantageusement contenir en outre de 0,1 à 50% poids de zéolithe par rapport au poids 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
10 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.

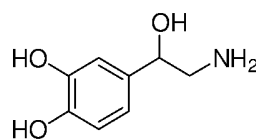
Dans certains cas particulier, le support peut contenir aussi au moins une partie de(s) métal (métaux) VIB et/ou VIII, et/ou au moins une partie du phosphore lorsqu'il est présent et/ou au moins une partie de la catécholamine qui ont été
15 introduits en-dehors des imprégnations (introduits par exemple lors de la préparation du support, par exemple par co-malaxage).

Le support se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés (cylindres ou multilobés, par exemple trilobes ou quadrilobes), de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter
20 d'une étape de concassage.

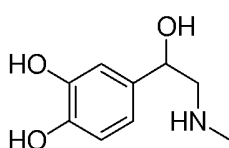
Le catalyseur selon l'invention comprend également au moins une catécholamine. La catécholamine est avantageusement choisie parmi la dopamine, la noradrénaline, l'adrénaline et l'isoprénaline, seule ou en mélange, répondant aux formules suivantes :



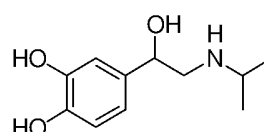
Dopamine



Noradrénaline



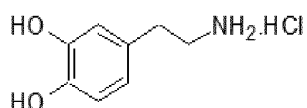
Adrénaline



Isoprénaline

5

De préférence, le catalyseur comprend de la dopamine. Pour des raisons de solubilité, notamment dans la solution d'imprégnation, la dopamine est de préférence utilisée sous forme de son hydrochlorure répondant à la formule suivante :



10

La catécholamine, et notamment la dopamine, peut être présente dans le catalyseur sous une forme au moins partiellement polymérisée. Sans être lié à aucune théorie, il semblerait que la catécholamine a tendance à se cycliser en un dérivé de type indole (par une réaction d'oxydation, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1452) lors du contact avec le support et ensuite à former des oligomères et/ou des polymères, notamment durant l'étape de séchage du procédé de préparation décrite ci-dessous. La littérature propose deux mécanismes d'oligo- ou de polymérisation : une agrégation des molécules par des liaisons faibles ou une véritable polymérisation par la formation des liaisons covalentes entre deux molécules (*Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 4711., *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1331).

20

La présence de catécholamine au moins partiellement polymérisée est détectable par analyse thermogravimétrique (ou TGA pour thermogravimetric analysis selon la terminologie anglo-saxonne), spectroscopie infra-rouge, spectroscopie UV ou encore spectroscopie NMR.

- 5 La teneur totale en catécholamine introduite dans le catalyseur selon l'invention est comprise entre 1 et 40 % poids, de préférence entre 3 et 30 % poids par rapport au poids du support. Notons que la teneur en catécholamine introduite est exprimée par rapport au poids du support, tandis que la teneur en métal est exprimée en oxyde, par rapport au poids du catalyseur après perte au feu, c'est-à-dire, après une calcination à au moins 500°C qui élimine l'eau et la matière organique. Notons également que cette calcination est effectuée pour déterminer la teneur en métal, mais que le catalyseur selon l'invention est bien un catalyseur séché contenant au moins partiellement la catécholamine introduite après séchage et préparé sans calcination ultérieure. Sauf indication contraire, et dans 15 le cas de la dopamine, la teneur se réfère à la molécule sans hydrochlorure.

Lors de la préparation du catalyseur, la ou les étapes de séchage consécutive(s) à l'introduction de la catécholamine 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 20 quantité de la catécholamine introduite calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

Le catalyseur selon l'invention peut comprendre en plus de la dopamine 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 25 aux catalyseurs non additivés. Plus particulièrement, le catalyseur selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

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.

Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies
5 parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate. 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 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-
10 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 malique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide gamma-cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4,
15 l'acétoacétate de méthyle, une lactone, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose et le carbonate de propylène.

Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique
20 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
25 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-
30 cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la N-

méthylpyrrolidone, 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 diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le
5 diméthylglyoxime, la bicine ou la tricine, ou encore un lactame.

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
10 groupe constitué par l'acide thioglycolique, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, un dérivé sulfoné d'un benzothiophène ou un dérivé sulfoxydé d'un benzothiophène.

Lorsqu'il(s) est/sont présent, la teneur en composé(s) organique(s) à fonction additif(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sur le catalyseur
15 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

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

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 composant d'un élément du groupe VIB
25 et/ou au moins un composant d'un élément du groupe VIII, au moins une catécholamine et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une
30 température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement.

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 de la catécholamine, ou de tout autre composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre lorsqu'il est présent, afin de préserver au moins en

5 partie la catécholamine 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 de la catécholamine (ou de tout autre composé organique contenant

10 de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre), notamment après l'imprégnation des éléments du groupe VIB et/ou VIII (post-additivation) éventuellement en présence du phosphore. Ainsi, le précurseur catalytique peut être un précurseur de catalyseur frais ou un précurseur de catalyseur après régénération d'un catalyseur usé. Dans ce cas, la fonction hydrogénante comprenant les éléments

15 du groupe VIB et/ou 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/ou VIII (post-additivation), il est simplement séché. Dans ce cas, la fonction hydrogénante

20 comprenant les éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII du catalyseur selon l'invention ne se trouve alors pas sous une forme oxyde.

Les éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII peuvent être introduits par toute méthode connue par l'homme du métier. Ils sont généralement introduits par imprégnation, préférentiellement par imprégnation à sec ou par imprégnation en

25 excès de solution. L'imprégnation à sec signifie que le volume de la solution d'imprégnation correspond exactement au volume poreux du support, ce volume est déterminé au préalable. 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/ou du groupe VIII peuvent également être introduits en partie au moins lors de la mise en forme dudit support au moment du malaxage avec au moins une alumine choisie comme matrice, l'éventuel reste des éléments étant alors introduit ultérieurement par imprégnation. Il est également possible d'introduire un des éléments du groupe VIB ou du groupe VIII lors de la mise en forme dudit support au moment du malaxage, par exemple l'élément du groupe VIB, puis d'introduire l'autre élément ultérieurement par imprégnation, par exemple l'élément du groupe VIII.

Les précurseurs du 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 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 substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène, les hétéropolyanions de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué et l'acide phosphomolybdique.

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 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 ou l'acide phosphotungstique.

Les précurseurs des éléments du groupe VIII qui peuvent être utilisées 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
5 utilisés de manière préférée.

Le phosphore, lorsqu'il est présent, peut être avantageusement introduit en totalité ou en partie, 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
10 phosphore peut aussi être introduit, tout ou partie, lors de l'imprégnation de la catécholamine si celui-ci est introduit séparément de la fonction hydrogénante (cas de la post- et pré-additivation décrites ultérieurement) et ceci en présence ou absence d'un composé organique autre que la catécholamine.

Il peut également être introduit dès la synthèse du support, à n'importe quelle
15 étape de la synthèse de celui-ci. Il peut ainsi être introduit avant, pendant ou après le malaxage de la matrice du support choisie.

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
20 groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.

La catécholamine est avantageusement introduite par imprégnation. La solution d'imprégnation, selon le mode de préparation, peut être la même solution ou une solution différente de celle contenant les éléments du groupe VIB et/ou VIII.

25 Dans le cas de la dopamine, elle est de préférence introduite sous forme de son hydrochlorure.

Afin d'éviter une éventuelle polymérisation de la catécholamine dans la solution d'imprégnation, la solution d'imprégnation est avantageusement acide. De préférence, elle a un pH entre 1 et 9, et de manière préférée entre 5 et 7.

La catécholamine peut également être introduite dès la synthèse du support, à n'importe quelle étape de la synthèse de celui-ci. Elle peut ainsi être introduite avant, pendant ou après le malaxage de la matrice du support choisie, éventuellement en présence d'un ou des élément(s) du groupe VIB et/ou VIII et
5 éventuellement en présence de phosphore lorsqu'il est présent.

Toute solution d'imprégnation décrite dans la présente invention peut comprendre tout solvant polaire connu de l'homme du métier. Ledit solvant polaire utilisé est avantageusement choisi dans les solvants polaires et protiques, notamment dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, l'eau. Une liste des solvants polaires
10 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.

Lorsque le catalyseur comprend en outre un additif supplémentaire (en plus de la catécholamine) ou un groupe d'additifs supplémentaires choisi parmi un composé
15 organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, celui-ci peut être introduit par une solution d'imprégnation ou encore dès la synthèse du support par malaxage.

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

L'étape de maturation 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. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence
25 comprise entre trente minutes et cinq heures, est suffisante. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Etape a) : Mise en contact selon différents modes de réalisation

L'introduction de la catécholamine dans l'étape a) peut être réalisée via plusieurs modes de mise en œuvre qui se distinguent notamment par le mode d'introduction de l'additif qui peut être effectuée soit avant l'imprégnation des métaux (pré-additivation), soit en même temps que l'introduction des métaux (co-additivation), ou enfin après l'imprégnation des métaux (post-additivation). De plus, l'étape de mise en contact a) peut combiner au moins deux modes de mise en œuvre, par exemple la co-additivation et la post-additivation. 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.

Pré-additivation

Selon un premier mode de mise en œuvre, la mise en contact selon l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 15 a1) on prépare un support comprenant une catécholamine,
 - a2) on imprègne le support obtenu à l'étape a1) par une solution d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.
- 20 Dans l'étape a1) de la mise en œuvre par pré-imprégnation, on prépare un support comprenant de la catécholamine. La catécholamine peut être introduite à tout moment de la préparation du support, et de manière préférentielle lors de la mise en forme du support (co-malaxage) ou par imprégnation sur un support déjà formé.
- 25 Si l'on choisit l'introduction de la catécholamine sur le support préalablement mis en forme par imprégnation, on prépare une solution contenant de la catécholamine dans un solvant polaire, de préférence de l'eau, de préférence à une température entre 15 et 60°C. Le pH de la solution est entre 1 et 9, et de manière préférée entre 5 et 7. La solution est généralement agitée,

avantageusement pendant un temps de 5 à 10 min. La solution est ensuite imprégnée sur le support, de préférence par imprégnation à sec.

L'étape d'imprégnation sera alors suivie d'une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 70 et 120°C, de préférence entre 80 et 100°C, dans les conditions de séchage telles que décrites ci-dessous pour l'étape b). La teneur en carbone du support séché est comprise entre 2 et 12 % poids.

Si l'on choisit l'introduction durant la mise en forme du support, une poudre d'alumine ou de silice-alumine ou de silice est mélangée avec une solution, de préférence aqueuse, contenant de la catécholamine et éventuellement avec un liant et un agent peptisant (l'acide nitrique, par exemple). Le mélange est homogénéisé dans un malaxeur. Après avoir obtenu un mélange intime et homogène, la mise en forme est réalisée par 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. De manière très préférée, ladite de mise en forme est réalisée par extrusion.

L'étape de la mise en forme sera alors suivie d'un séchage à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 70 et 120°C, de préférence entre 80 et 100°C, dans les conditions de séchage telles que décrites ci-dessous à l'étape b). La teneur en carbone du support séché est comprise entre 2 et 12 % poids.

Dans l'étape a2) de la de mise en œuvre par pré-imprégnation, l'introduction des éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII et éventuellement du phosphore 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 les précurseurs de métaux et éventuellement le précurseur de phosphore.

Lorsqu'on souhaite introduire en outre du phosphore ou un additif supplémentaire (en plus de la catécholamine) ou un groupe d'additifs supplémentaires choisi parmi un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, celui-ci peut être introduit dans le support de l'étape a1) lors de la mise en
5 forme ou par imprégnation, et/ou dans la solution d'imprégnation de l'étape a2) ou encore par une étape d'imprégnation supplémentaire à n'importe quel moment du procédé de préparation avant le séchage final de l'étape b).

Co-additivation

Selon ce mode de mise en œuvre, la catécholamine et les composants des
10 éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII sont introduits simultanément dans ledit support.

Selon ce mode, l'étape a) est l'étape suivante :

a1') on met en contact par co-imprégnation une solution contenant au
moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe
15 VIII, au moins une catécholamine et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

La ou les étapes de co-imprégnation est (sont) effectuée(s) préférentiellement par imprégnation à sec ou par imprégnation en excès de solution. Lorsque ce mode
20 comprend la mise en œuvre de plusieurs étapes de co-imprégnation, chaque étape de co-imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, de manière très préférée entre 75 et 130°C et avec optionnellement une période de maturation entre l'étape
25 d'imprégnation et l'étape de séchage.

Selon une autre variante de la co-additivation, on prépare au préalable un composé formé d'un élément du groupe VIB et de la catécholamine, en mettant en contact une solution contenant un élément du groupe VIB, de préférence le

molybdène, et une solution contenant de la catécholamine dans des conditions où un précipité est formé qui contient l'élément du groupe VIB et de la catécholamine. Le composé est mélangé avec de la poudre d'alumine ou de silice-alumine ou de silice, avec de l'eau et éventuellement avec un liant et un agent peptisant (l'acide nitrique, par exemple). Le mélange est homogénéisé dans un malaxeur. Après avoir obtenu un mélange intime et homogène, la mise en forme est réalisée par 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. De manière très préférée, ladite de mise en forme est réalisée par extrusion.

L'étape de la mise en forme sera alors suivie d'un séchage à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 70 et 120°C, de préférence entre 80 et 100°C, dans les conditions de séchage telles que décrites ci-dessous à l'étape b). La teneur en carbone du support séché est comprise entre 2 et 12 % pds.

L'élément du groupe VIII peut être ajouté lors de l'étape de co-malaxage ou ultérieurement par imprégnation ou par une autre méthode connue de l'homme de métier.

Post-additivation

Selon un troisième mode de mise en œuvre de l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur selon l'invention (post-additivation), on met en contact au moins de la catécholamine avec un support imprégné séché et optionnellement calciné comprenant au moins un composant d'un élément du groupe VIB et/ou au moins un composant d'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.

Selon ce troisième mode de mise en œuvre, la mise en contact selon l'étape a) comprend les étapes successives suivantes qui vont être détaillées par la suite :

a1") on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du

- groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore pour obtenir un support imprégné,
- a2'') on sèche le support imprégné obtenu à l'étape a1'') à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché, et
- 5 optionnellement on calcine le support imprégné séché pour obtenir un support imprégné calciné,
- a3'') on imprègne le support imprégné séché et éventuellement calciné obtenu à l'étape a2'') par une solution d'imprégnation comprenant une catécholamine de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.
- 10 Dans l'étape a1'') de la mise en œuvre par post-imprégnation, l'introduction des éléments du groupe VIB et/ou 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 imprégnation à sec, et, de manière préférée, par une seule imprégnation
- 15 à sec dudit support, à l'aide de solution(s), de préférence aqueuse(s), contenant le ou les précurseurs de métaux et de préférence le précurseur de phosphore.
- Selon une autre variante, les éléments du groupe VIB et/ou du groupe VIII et éventuellement le phosphore, éventuellement un composé organique autre que la catécholamine peuvent être introduits dans l'étape a1'') de façon successive par
- 20 plusieurs solutions d'imprégnation contenant une ou plusieurs des composantes.
- 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, avantageusement comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, de manière très préférée entre 75 et 130°C et optionnellement
- 25 une période de maturation a été observée entre l'imprégnation et le séchage.
- Selon l'étape a2''), on sèche le support imprégné obtenu à l'étape a1'') à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché dans les conditions décrites pour le séchage ci-dessous à l'étape b).
- Optionnellement, le support imprégné séché peut subir ensuite une calcination.
- 30 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 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heures 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.

Selon l'étape a3"), on imprègne le support imprégné séché obtenu à l'étape a2") par une solution d'imprégnation comprenant de la catécholamine de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

La catécholamine peut avantageusement être déposée 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, la catécholamine est introduite en imprégnation à sec, en présence d'un solvant tel que décrit ci-dessus. De préférence, le solvant dans la solution d'imprégnation utilisée à l'étape a3") est l'eau, ce qui facilite la mise en œuvre à l'échelle industrielle.

15 **Etape b) : Séchage sans calcination ultérieure**

Le précurseur de catalyseur obtenu par pré-, co-, post-additivation ou encore un mélange de ses variantes, est ensuite soumis à l'étape de séchage b).

Conformément à l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, le précurseur 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 de la catécholamine ou des éventuels autres additifs est effectuée à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 70 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. De manière préférée cette étape est réalisée

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 12 heures, de préférence entre 30 minutes et 6 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures.

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

10 **Sulfuration**

Avant son utilisation pour la réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, il est avantageux de transformer le catalyseur séché obtenu selon l'un des quelconques modes de préparation du catalyseur décrits 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_2S 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), les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure, ou tout autre composé connu de l'homme du métier

permettant d'obtenir une bonne sulfuration du catalyseur. 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.

5 **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
10 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
15 réactions d'hydrogénation, d'hydrodézotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodémétallation ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.

Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des
20 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
25 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 : le température est avantageusement comprise entre 180 et 450°C, et de préférence entre 250 et 440 °C, la pression est
5 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⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹, 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
10 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
15 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
20 généralement de 0,02 à 5,0 % poids de soufre. Elle peut être issue de la distillation directe du pétrole (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
25 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% poids 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
5 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 comprise entre 1 et 10 h⁻¹, préférentiellement entre 2 et 8 h⁻¹. La VVH
10 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
15 préférentiellement opérée en lit fixe, en lit mobile ou en lit bouillonnant, de préférence en lit fixe.

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
20 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 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
25 effectuer un prétraitement avant conversion dans des procédés de craquage catalytique ou d'hydroconversion, ou à hydrocraquer la coupe distillat qui aurait éventuellement été 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. La charge peut
30 être par 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

5 général, les charges ont 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% poids 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

10 supérieure à 200 ppm poids, de préférence comprise 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.

15 Le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est généralement mis en 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

20 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse volumique étant comprise entre 0,1 et 20,0 h⁻¹ et de préférence 0,1-6,0 h⁻¹, de préférence, 0,2-3,0 h⁻¹, 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,

25 soit compris entre 80 et 5 000 l/l et le plus souvent entre 100 et 2 000 l/l. Ces conditions 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

30 préférée comprises entre 20 et 95%.

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
5 pression, 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
10 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
15 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
20 d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide. Le procédé FCC peut être exécutée 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
25 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 contenant des oléfines 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 (oléfiniques) présents

5 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 (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne).

10

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

15 3 MPa, de préférence comprise 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⁻¹, de préférence comprise entre 2 et 6 h⁻¹ et à un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 600 NI/l, de préférence compris entre 200 et 400 NI/l.

20 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'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur

25 d'hydrodésulfuration.

Les exemples qui suivent démontrent le gain d'activité ou de sélectivité important sur les catalyseurs selon l'invention par rapport aux catalyseurs ne comportant pas de catécholamine.

Exemples

Exemple 1A : Préparation du catalyseur Cdop1 (CoMoP/Pdop@Al₂O₃) par pré-additivation d'un support Al₂O₃-1

- Un catalyseur est préparé par pré-additivation de la dopamine sur un support
- 5 Al₂O₃-1 suivie d'une imprégnation CoMoP visant une teneur en Mo de 20 % pds.
- a) 1,37 grammes de l'hydrochlorure de dopamine sont dissoutes dans l'eau pour obtenir une solution de 20 mL.
 - b) 20 g d'un support Al₂O₃-1 (surface BET 137 m²/g, volume poreux 1 mL/g, sous forme de billes de 1,4 à 2 mm) sont places dans un bécher. La
 - 10 solution préparée dans l'étape précédente est lentement imprégnée dans le support. Le support imprégné est ensuite mûré dans une atmosphère saturé en eau pendant 12 h.
 - c) Le support est ensuite séché dans un étuve à 90 °C pendant 20 h ce qui donne un support (Pdop@Al₂O₃-1). Le support additivé contient 5,2 % pds
 - 15 de dopamine (ou 6,4 % pds de hydrochlorure du dopamine).
 - d) 1,38 g d'acide phosphomolybdique (H₃PMo₁₂O₄₀) et 0,873 g de Co(NO₃)₂ sont dissous dans de l'éthanol pour obtenir une solution de 3,8 mL.
 - e) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 4 g du support Pdop@Al₂O₃-1. Le support imprégné est mûré dans une atmosphère
 - 20 saturé en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40°C sous vide pendant 2 h.
 - f) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/Pdop@Al₂O₃-1 (Cdop1) contient 20 % pds de MoO₃, 4,4 % pds de CoO, et 0,8 % pds de P₂O₅ (exprimé en oxyde). Le rapport molaire Co/(Co+Mo) est de 0,3. La teneur en dopamine
 - 25 par rapport au support est de 5,2% pds (ou 6,4% pds d'hydrochlorure de dopamine).

Exemple 1B (comparatif à l'exemple 1A): Préparation du catalyseur C1 (CoMoP/Al₂O₃)

Un catalyseur est préparé par imprégnation CoMoP visant une teneur de 20 % pds de Mo exprimé en MoO₃ sur le support Al₂O₃-1, lequel n'est pas pré-additivé de dopamine :

- a) 2,94 g d'acide phosphomolybdique et 1,86 g de Co(NO₃)₂ sont dissous dans l'éthanol pour obtenir une solution de 8,6 mL.
- b) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 8 g du support Al₂O₃-1. Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturée en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40 °C sous vide pendant 2 h.
- c) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/Al₂O₃-1 (C1) contient 20 % pds de MoO₃, 4,4 % pds de CoO et 0,8 % pds de P₂O₅ (exprimé en oxyde). Le rapport molaire Co/(Co+Mo) est de 0,3.

Exemple 2A : Préparation du catalyseur Cdop2 (CoMoP/Pdop@Al₂O₃) par pré-additivation d'un support Al₂O₃-1

Un catalyseur est préparé par pré-additivation de la dopamine sur un support Al₂O₃-1 suivie d'une imprégnation CoMoP visant une teneur en Mo de 10 % pds. On prépare le support Al₂O₃-1 par pré-additivation de la dopamine suivant les étapes a) à c) de l'exemple 1A. Puis on effectue les étapes suivantes :

- d) 0,628 g d'acide phosphomolybdique (H₃PMo₁₂O₄₀) et 0,397 g de Co(NO₃)₂ sont dissous dans de l'éthanol pour obtenir une solution de 3,8 mL.
- e) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 4 g du support Pdop@Al₂O₃-1. Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturée en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40 °C sous vide pendant 2 h.
- f) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/Pdop@Al₂O₃-1 (Cdop2) contient 10 % pds de MoO₃, 2,3 % pds de CoO et 0,4 % pds de P₂O₅ (par rapport à la masse oxyde, c'est-à-dire après perte à feu). Le rapport molaire Co/(Co+Mo) est de 0,3. La teneur en dopamine par rapport au support est de 5,2% pds (ou 6,4% pds d'hydrochlorure de dopamine).

Exemple 2B (comparatif à l'exemple 2A) : Préparation du catalyseur C2 CoMoP/Al₂O₃

Un catalyseur est préparé par imprégnation CoMoP visant une teneur de 10 % pds de Mo exprimé en MoO₃ sur le support Al₂O₃-1 lequel n'est pas pré-additivé de dopamine :

- a) 1,57 g d'acide phosphomolybdique et 0,993 g de Co(NO₃)₂ sont dissous dans l'éthanol pour obtenir une solution de 8,6 mL.
- b) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 10 g du support Al₂O₃-1. Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturée en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40 °C sous vide pendant 2 h.
- c) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/Al₂O₃-1 (C2) contient 10 % pds de MoO₃, 2,2 % pds de CoO et 0,4 % pds de P₂O₅ (exprimé en oxyde). Le rapport molaire Co/(Co+Mo) est de 0,3.

Exemple 3A : Préparation du catalyseur Cdop3 (CoMoP/Pdop@Al₂O₃) par pré-additivation d'un support Al₂O₃-2

Un catalyseur est préparé par pré-additivation de la dopamine sur un support Al₂O₃-2 suivie d'une imprégnation CoMoP visant une teneur en Mo de 20 % pds et une teneur élevée en dopamine.

- a) 5,52 grammes de l'hydrochlorure de dopamine sont dissous dans l'eau pour obtenir une solution de 26 mL.
- b) 35 g d'un support Al₂O₃-2 (surface BET 265 m²/g, volume poreux 0,73 mL/g, sous forme des extrudés trilobes de 1,6 mm de diamètre) sont placés dans un bécher. La solution préparée dans l'étape précédente est lentement imprégnée dans le support. Le support imprégné est ensuite mûri dans une atmosphère saturée en eau pendant 12 h.
- c) Le support est ensuite séché dans une étuve à 90 °C pendant 20 h ce qui donne un support recouvert par la dopamine partiellement polymérisée (Pdop@Al₂O₃-2). Le support contient 11,2 % pds de dopamine (ou 13,8 % pds de hydrochlorure de dopamine).

- d) 1,90 g d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) et 1,20 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sont dissous dans de l'éthanol pour obtenir une solution de 3,8 mL.
- e) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 6 g du support Pdop@ Al_2O_3 -2. Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturée en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40°C sous vide pendant 2 h.
- f) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/Pdop@ Al_2O_3 -2 (Cdop3) contient 20 % pds de MoO_3 , 4,5 % pds de CoO et 0,8 % pds de P_2O_5 (exprimé en oxyde). Le rapport molaire $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ est de 0,3. La teneur en dopamine par rapport au support est de 11,2% pds (ou 13,8 % pds d'hydrochlorure de dopamine).

Exemple 3B (comparatif à l'exemple 3A): Préparation du catalyseur C3 (CoMoP/ Al_2O_3)

Un catalyseur est préparé par imprégnation CoMoP visant une teneur de 20 % pds de Mo exprimé en MoO_3 sur le support Al_2O_3 -2 lequel n'est pas pré-additivé de dopamine :

- a) 2,2 g d'acide phosphomolybdique et 1,86 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sont dissous dans l'éthanol pour obtenir une solution de 4,8 mL.
- b) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 6 g du support Al_2O_3 -2. Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturée en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40°C sous vide pendant 2 h.
- c) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/ Al_2O_3 -2 (C3) contient 20 % pds de MoO_3 , 4,5 % pds de CoO et 0,8 % pds de P_2O_5 (exprimé en oxyde). Le rapport molaire $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ est de 0,3.

Exemple 4A : Préparation du catalyseur Cdop4 (CoMoP/Pdop@ SiO_2)

Un catalyseur est préparé par pré-additivation de la dopamine sur un support SiO_2 suivie d'une imprégnation CoMoP visant une teneur en Mo exprimé en MoO_3 de 20 % pds.

- a) 4,14 g de l'hydrochlorure de dopamine sont dissoute dans l'eau pour obtenir une solution de 37 mL.
- b) 26 g d'un support SiO_2 (surface BET 233 m^2/g , volume poreux 1,10 mL/g, sous forme des extrudés cylindriques de 1,6 mm de diamètre) sont placés dans un bécher. La solution préparée dans l'étape précédente est lentement imprégnée dans le support, Le support imprégné est ensuite mûri dans une atmosphère saturé en eau pendant 12 h.
- c) Le support est ensuite séché dans une étuve à 90 °C pendant 20 h. Le support contient 11 % pds de dopamine (ou 13,6 % pds de hydrochlorure de la dopamine).
- d) 1,90 g d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) et 1,20 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sont dissous dans de l'éthanol pour obtenir une solution de 6 mL.
- e) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 6 g du support Pdop@SiO_2 . Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturé en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40°C sous vide pendant 2 h.
- f) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/Pdop@SiO_2 (Cdop_4) contient 20 % pds de MoO_3 , 4,5 % pds de CoO et 0,8 % pds de P_2O_5 (exprimé en oxyde). Le rapport molaire $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ est de 0,3. La teneur en dopamine par rapport au support est de 11 % pds (ou 13,6 % pds d'hydrochlorure de dopamine).

20 **Exemple 4B (comparatif à l'exemple 4A): Préparation du catalyseur C4 CoMoP/SiO₂**

Un catalyseur est préparé par imprégnation CoMoP visant une teneur de 20 % pds de Mo exprimé en MoO_3 sur le support SiO_2 lequel n'est pas pré-additivé de dopamine :

- 25 a) 3,67 g d'acide phosphomolybdique et 2,32 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sont dissous dans l'éthanol pour obtenir une solution de 13 mL.
- b) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 10 g du support SiO_2 . Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturé en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40°C sous vide pendant 2 h.

- c) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/SiO₂ (C4) contient 20 % pds de MoO₃, 4,5 % pds de CoO et 0,8 % pds de P₂O₅ (exprimé en oxyde). Le rapport molaire Co/(Co+Mo) est de 0,3.

Exemple 5 : Préparation du catalyseur Cdop5 (CoMoP/Pdop@Al₂O₃) par pré-additivation d'un support Al₂O₃-3 par co-malaxage

Un catalyseur est préparé par pré-additivation de la dopamine sur un support Al₂O₃-3 par co-malaxage suivie d'une imprégnation CoMoP visant une teneur en Mo de 20 % pds.

28,12 g d'alumine-3 (sous forme de poudre, surface BET 279 m²/g, volume poreux 1,28 mL/g), 1,13 g de méthyl-cellulose et 3,16 g d'hydrochlorure de dopamine sont introduits dans un malaxeur (Brabender®). Le mélange est homogénéisé par malaxage. 0,234 g d'acide nitrique comme agent peptisant dissous dans 29 ml d'eau est lentement ajouté au mélange et le malaxage est continué jusqu'à l'obtention d'une pâte de la bonne consistance pour l'extrusion. La pâte est alors introduite dans un extrudeur pour produire des extrudés trilobes. Le support est ensuite séché dans une étuve à 90 °C pendant 20 h. Le support contient 8,1 % pds de dopamine (ou 10 % pds de hydrochlorure de dopamine).

Le catalyseur Cdop5 est préparé par imprégnation sur ce support Pdop@Al₂O₃-3, selon les étapes suivantes :

- a) 1,98 g d'acide phosphomolybdique et 1,25 g de Co(NO₃)₂ sont dissous dans l'éthanol pour obtenir une solution de 5,28 mL.
- b) Cette solution est imprégnée goutte à goutte sur 6 g du support Pdop@Al₂O₃-3. Le support imprégné est mûri dans une atmosphère saturée en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40°C sous vide pendant 2 h.
- c) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP/Al₂O₃-3 (Cdop5) contient 20 % pds de MoO₃, 4,6 % pds de CoO et 0,8 % pds de P₂O₅ (exprimé en oxyde). Le rapport molaire Co/(Co+Mo) est de 0,3. La teneur en dopamine par rapport au support est de 8,1% pds (ou 10 % pds d'hydrochlorure de dopamine).

Exemple 6 : Préparation d'un catalyseur Cdop6 (CoMoP/Pdop@Al₂O₃) par co-imprégnation

Un catalyseur est préparé par co-additivation de la dopamine, du cobalt, du molybdène et du phosphore sur un support Al₂O₃-1 visant une teneur en Mo de 10
5 % pds.

- a) 1,57 g d'acide phoshomolybdique, 0,993 g de Co(NO₃)₂ et 0,686 g d'hydrochlolure de dopamine sont dissous dans l'éthanol pour obtenir une solution d'un volume de 10,8 mL.
- b) Cette solution est imprégnée lentement sur 10 g d'Al₂O₃-1. Le support
10 imprégné est mûré dans une atmosphère saturé en éthanol pendant 12 h. Il est ensuite séché à 40 °C sous vide pendant 2 h.
- c) Le catalyseur obtenu ainsi CoMoP@Pdop@Al₂O₃-1 (Cdop6) contient 10 % pds de MoO₃, 2,2 % pds de CoO et 0,4 % pds de P₂O₅ (exprimé en oxyde). Le rapport molaire Co/(Co+Mo) est de 0,3. La teneur en dopamine par
15 rapport au support est de 5,2% pds (ou 6,4% pds d'hydrochlorure de dopamine).

Exemple 7 : Préparation d'un catalyseur Cdop7 CoMo/Pdop@Al₂O₃ par co-additivation via co-malaxage

Un catalyseur est préparé par précipitation d'un composé Mo-dopamine, lequel est
20 comalaxé avec de l'alumine-3 et un précurseur de cobalt, puis séché. Ce catalyseur selon l'invention ne contient pas de phosphore.

- a) A une solution de dopamine (8,87 g) solubilisée dans 70 mL d'eau, 4,82 g de Na₂MoO₄ sont ajoutés. La solution est laissée sous agitation toute la nuit. Puis elle est filtrée sous vide et lavée à l'eau (50 mL) et à l'éthanol (60
25 mL) pour obtenir la précipitation du complexe Mo:Dopamine(1:2). Le précipité obtenu est séché dans une étuve sous vide à 120 °C pendant 20 h. La teneur en dopamine du complexe est 70% pds.
- b) 15 g d'Al₂O₃-3 (sous forme de poudre), 0,71 g de méthyl-cellulose et 13,15 g du précipité Mo :Dopamine(1 :2) obtenu dans l'étape a) sont introduits
30 dans un malaxeur (Brabender®). Le mélange est homogénéisé par

malaxage. 0,159 g d'acide nitrique comme agent peptisant et 3,68 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, dissout dans 26,6 ml d'eau sont lentement ajoutés au mélange et le malaxage est continué jusqu'à l'obtention d'une pâte de la bonne consistance pour l'extrusion.

- 5 c) La pâte est alors introduite dans un extrudeur pour produire des extrudés trilobes (1.6 mm de diamètre).
- d) Les extrudés sont séchés à 120°C pendant 20 h.
- e) Le catalyseur obtenu ainsi $\text{CoMoP@Pdop@Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ (Cdop7) contient 20 % pds de MoO_3 et 4,4 % pds de CoO (exprimé en oxyde). Le rapport molaire
- 10 $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ est de 0,3. La teneur en dopamine par rapport au support Al_2O_3 est de 38%.

Exemple 8 : Préparation d'un catalyseur Cdop8 ($\text{Pdop}/\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$) par post-additivation

Un catalyseur est préparé par post-additivation de la dopamine sur un précurseur

15 de catalyseur d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ contenant du cobalt, du molybdène et du phosphore, visant une teneur en Mo de 20 % pds.

- a) 0,224 g de l'hydrochlorure de dopamine sont dissous dans l'eau pour obtenir une solution de 3,4 mL.
- b) Cette solution est imprégnée sur 5 g du précurseur du catalyseur C1, suivi
- 20 par une maturation dans une atmosphère saturée en eau pendant 12 h.
- c) Les extrudés sont séchés à 90°C pendant 20 h.
- d) Le catalyseur obtenu ainsi $\text{CoMoP}/\text{Pdop}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ (Cdop8) contient 20 % pds de MoO_3 , 4,4 % pds de CoO et 0,8 % pds de P_2O_5 (exprimé en oxyde). Le rapport molaire $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ est de 0,3. La teneur en dopamine est de 5,2
- 25 % pds (ou 6,4 % pds de hydrochlorure de dopamine).

Exemple 9 : Test catalytique : hydrogénation du toluène

Le test d'hydrogénation du toluène a pour but l'évaluation de l'activité hydrogénante des catalyseurs en présence d'H₂S et sous pression d'hydrogène.

La masse de catalyseurs correspondant à un volume de lit de 0,45 cm³ est chargée dans un réacteur en lit fixe traversé, soit avant soit après une sulfuration au préalable. La sulfuration au préalable est réalisée en phase gaz avec un mélange H₂S/H₂ dans lequel la quantité d'H₂S est de 15% volumique à une température de 350 °C pendant 2h.

La charge contient 20% de toluène, 5,88% de diméthylsulfure (CH₃-S-S-CH₃, agent sulfurant) et 74,12% de cyclohexane (comme solvant). Cette charge liquide est mélangée avec un débit d'hydrogène. Le rapport débit d'hydrogène sur débit charge liquide est 450 L H₂ (à 0 °C et pression atmosphérique) par L charge liquide (en se basant sur la densité à 15 °C).

Le réacteur est mis sous charge, à une pression de 60 bar (6 MPa). Le débit de charge correspond à une vitesse volumique horaire (VVH) de 4 h⁻¹. La température est lentement augmenté à 350 °C (rampe de 2 °C/min). Après 2 h à 350 °C, la VVH est réduite à 2 h⁻¹.

L'activité catalytique est évaluée après un temps de stabilisation d'au moins 4 h.

Des prélèvements des effluents sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. On évalue la disparition du toluène.

Ce test a été répété à une température de 370 °C et de 390 °C.

Les performances catalytiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Catalyseur	Formulation (% pds CoO, MoO ₃ , P ₂ O ₅ , % dop)	Conversion	Conversion	Conversion
		toluène %	toluène %	toluène %
		350 °C	370 °C	390 °C
Cdop1	CoMoP/Pdop@Al ₂ O ₃ - 1 (4,4/20/0,8/5,2)	43	60	65
C1	CoMoP/Al ₂ O ₃ -1	32	45	50

	(4,4/20/0,8/-)			
Cdop2	CoMoP/Pdop@Al ₂ O ₃ - 1 (2,3/10/0,4/5,2)	21	33	41
C2	CoMoP/Al ₂ O ₃ -1 (2,3/10/0,4/-)	18	25	31
Cdop3	CoMoP/Pdop@Al ₂ O ₃ - 2 (4,5/20/0,8/11,2)	53	69	74
C3	CoMoP/Al ₂ O ₃ -2 (4,5/20/0,8/-)	41	54	61
Cdop4	CoMoP/Pdop@SiO ₂ (4,5/20/0,8/11)	22	33	42
C4	CoMoP/SiO ₂ (4,5/20/0,8/-)	19	25	30
Cdop5	<u>CoMoP/Pdop@Al₂O₃-</u> <u>3 par</u> <u>Comalaxage support</u> (4,6/20/0,8/ 8,1)	45	61	68
Cdop6	<u>CoMoP/Pdop@Al₂O₃-</u> <u>1</u> <u>Co-imprégnation</u> (2,2/10/0,4/5,2)	21	31	40
Cdop7	<u>CoMo/Pdop@Al₂O₃</u> <u>Comalaxage complex</u> (4,4/20/-/38)	24	33	43
Cdop8	<u>(Pdop/CoMoP/Al₂O₃)</u> <u>Post-additivation</u> (4,4/20/0,8/5,2)	35	48	51

On voit que tous les catalyseurs selon l'invention présentent des conversions améliorées par rapport à leur homologue sans dopamine et donc une activité améliorée.

5 **Exemple 10 : Test catalytique : désulfuration de 3-méthylthiophène en compétition avec l'hydrogénation de 2,3-diméthyl-2-butène**

Ce test catalytique a pour but d'évaluer l'activité et la sélectivité d'un catalyseur d'hydrotraitement pour l'HDS d'une essence craquée.

La masse de catalyseurs correspondant à un volume de lit de 0,30 cm³ est
10 chargée dans un réacteur en lit fixe traversé, soit avant soit après une sulfuration préalable. L'étape de sulfuration est réalisée en phase gaz avec un mélange H₂S/H₂ dans lequel la quantité d'H₂S est de 15% volumique à une température de 350°C pendant 2 h.

Le catalyseur chargé dans le réacteur est d'abord sulfuré avec une charge
15 contenant 4% de DMDS et 96% pds de n-heptane. La charge liquide est mélangée avec un débit d'H₂ (300 L H₂ par L de charge liquide). La pression est réglée à 15 bar (1,5 MPa). La température est augmentée avec un rampe de 2°C/min à 350°C et maintenue à 350°C pendant 2h.

Ensuite la température est baissée à 190°C et la charge de sulfuration est
20 remplacée par la charge de test.

La charge de test contient 10% pds de 2,3-diméthylbut-2-ène, 0,30% pds de 3-méthylthiophène et 89,7% pds de n-heptane (comme solvant).

Le débit de charge liquide correspond à une vitesse volumique horaire (VVH) de 6 h⁻¹.

25 La température est augmentée de 190°C à 220°C en intervalles de 10°C.

A chaque température, on mesure la disparition de 3-méthylthiophène ainsi que la formation de produits d'hydrogénation de 2,3-diméthylbut-2-ène par analyse des effluents par chromatographie en phase gazeuse.

On calcule la conversion de 3-méthylthiophène via la disparition du 3-
30 méthylthiophène.

La sélectivité du catalyseur est évaluée via l'apparition des produits de la réaction.

$$\text{Sélectivité} = k(\text{HDS})/k(\text{HYD})$$

La constante k ($\text{g}_{\text{charge}} \text{g}_{\text{MoO}_3}^{-1} \text{h}^{-1}$) de premier ordre est calculée selon l'équation suivante:

$$k(\text{HDS ou HYD}) = \text{WHSV} * \ln(1/(1-x))$$

- 5 avec $\text{WHSV} = (\text{débit (charge)} * \rho(\text{charge}))/m(\text{MoO}_3)$,
 $x =$ conversion du 3-méthyl-thiophène ou produits hydrogénés du 2,3-diméthylbut-2-ène.

Les performances catalytiques à 200 °C sont exprimées dans le tableau suivant :

Catalyseur		Conversion 3-méthyl-thiophène %	Produits hydrogénés du 2,3-diméthylbut-2-ène %	Sélectivité
Cdop1	CoMoP/Pdop@Al ₂ O ₃ -1	45,6	4,3	14
C1	CoMoP/Al ₂ O ₃ -1	61,0	8,3	11
Cdop3	CoMoP/Pdop@Al ₂ O ₃ -2	72,2	10,1	12,0
C3	CoMoP/Al ₂ O ₃ -2	73,7	21,4	5,5
Cdop4	CoMoP/Pdop@SiO ₂	44,2	3,0	19
C4	CoMoP/SiO ₂	29,2	1,5	23

- 10 On voit que tous les catalyseurs selon l'invention sur support Al₂O₃ présentent des sélectivités améliorées par rapport à leur homologue sans dopamine. Le catalyseur sur support SiO₂ présente une activité améliorée par rapport à son homologue sans dopamine.

Exemple 11 : Evaluation en HDS de gazole des catalyseurs C1 et C2 (comparatif)

- 15 et C1dop et C2dop

Les catalyseurs C1, C2, C1dop et C2dop ont été testés en HDS de gazole. La charge gazole utilisée est un mélange gazole straight-run et de Light Cycle Oil (LCO). La teneur en soufre est de 0,6815% pds. La teneur en azote est de 488 mg/dm³. La densité à 15 °C est de 0,8795 g/cm³.

Le test est mené dans un réacteur isotherme à lit fixe traversé. Après sulfuration in situ à 350 °C dans l'unité sous pression au moyen du gazole du test auquel est additionné 2 % en poids de diméthylsulfure, le test d'hydrodésulfuration a été conduit dans les conditions opératoires suivantes : une pression totale de 4 MPa, un volume de catalyseur de 0,48 cm³, une température de 330 à 340 °C, un débit d'hydrogène de 2,56 cm³/min et un débit de charge de 0,48 cm³/h.

Le Tableau suivant indique les teneurs en S (en ppm, c'est-à-dire en µg S /g gazole) dans l'effluent du réacteur. Ces teneurs sont mesurées après une période de stabilisation de 10 jours pour la première température et de 5 jours pour les deux températures suivantes. On voit clairement que le catalyseur préparé avec la dopamine a une meilleure activité désulfurante que son analogue préparé sans dopamine.

Catalyseur		Teneur S (ppm)		
		330 °C	335 °C	340 °C
Cdop1	CoMoP/Pdop@Al ₂ O ₃ -1	496	363	274
C1	CoMoP/Al ₂ O ₃ -1	595	463	363
Cdop2	CoMoP/Pdop@Al ₂ O ₃ -2	167	119	83
C2	CoMoP/Al ₂ O ₃ -2	258	188	138

15

20

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément choisi du groupe VIII et/ou du groupe VIB, et au moins une catécholamine.
- 5 2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel la catécholamine est choisie parmi la dopamine, la noradrénaline, l'adrénaline et l'isoprénaline, seule ou en mélange.
3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel la teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids exprimé en oxyde
10 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.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, lequel contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,01 et 20 % poids
15 exprimé en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur et le rapport phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,01.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la teneur en catécholamine est comprise entre 1 et 40 % poids par rapport au poids du
20 support.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, lequel contient en outre un composé organique autre que la catécholamine contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
7. Catalyseur selon la revendication 6, dans lequel le composé organique est
25 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.

8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est au moins partiellement sulfuré.
- 5 9. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant les étapes suivantes :
 - a) on met en contact au moins un composant d'un élément du groupe VIB et/ou au moins un composant d'un élément du groupe VIII, au moins une catécholamine et éventuellement du phosphore avec un support à
10 base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, 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.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'étape a) comprend les étapes suivantes :
 - a1) on prépare un support comprenant une catécholamine,
 - a2) on imprègne le support obtenu à l'étape a1) par une solution d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore de
20 manière à obtenir un précurseur de catalyseur.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel à l'étape a1) le support comprenant une catécholamine est préparé en introduisant la catécholamine à tout moment de la préparation du support, et de manière préférentielle lors de la mise en forme du support, ou par imprégnation sur un support déjà formé.
- 25 12. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'étape a) est l'étape suivante :
 - a1') on met en contact par co-imprégnation une solution contenant au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII, au moins une catécholamine et éventuellement du phosphore avec

un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

13. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'étape a) comprend les étapes suivantes :

5 a1") on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du groupe VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore pour obtenir un support imprégné,

10 a2") on sèche le support imprégné obtenu à l'étape a1") à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché, et optionnellement on calcine le support imprégné séché pour obtenir un support imprégné calciné,

15 a3") on imprègne le support imprégné séché et éventuellement calciné obtenu à l'étape a2") par une solution d'imprégnation comprenant une catécholamine de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel la catécholamine est la dopamine.

20 15. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 ou préparé selon l'une des revendications 9 à 14 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
national

FA 822959
FR 1652743

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 1 043 069 B1 (AKZO NOBEL NV [NL]) 25 mai 2005 (2005-05-25) * alinéas [0013] - [0018], [0035] - [0041]; revendications 1-12 *	1-15	B01J31/02 B01J23/85 B01J23/882 C10G45/08
X	WO 2006/077326 A1 (TOTAL FRANCE [FR]; ARKEMA FRANCE [FR]; CHOLLEY THIERRY [BE]; DATH JEAN) 27 juillet 2006 (2006-07-27) * page 3, ligne 24 - page 4, ligne 14 * * page 8, ligne 34 - page 9, ligne 4; revendications 1-17; exemples 1-3 *	1-15	
A	WO 2015/086541 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 18 juin 2015 (2015-06-18) * page 3, ligne 20 - page 4, ligne 15 * * page 5, lignes 14-28 * * page 6, ligne 30 - page 9, ligne 13; exemples 1,2 *	1-15	
A	EP 1 369 466 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 10 décembre 2003 (2003-12-10) * alinéas [0007], [0008], [0013], [0016] - [0018]; exemples 1,4 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J C10G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		21 novembre 2016	Bork, Ana-Maria
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 1652743 FA 822959**

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 21-11-2016

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 1043069	B1	25-05-2005	AT 296163 T	15-06-2005
			DE 60020292 D1	30-06-2005
			DE 60020292 T2	04-05-2006
			EP 1043069 A1	11-10-2000
			JP 4187383 B2	26-11-2008
			JP 2000325797 A	28-11-2000
			KR 20010014690 A	26-02-2001
			SG 83201 A1	18-09-2001
			US 6540908 B1	01-04-2003

WO 2006077326	A1	27-07-2006	AU 2006207388 A1	27-07-2006
			CA 2595335 A1	27-07-2006
			CN 101107071 A	16-01-2008
			DK 1838438 T3	23-02-2015
			EP 1838438 A1	03-10-2007
			FR 2880823 A1	21-07-2006
			JP 5184096 B2	17-04-2013
			JP 2008528252 A	31-07-2008
			KR 20070111491 A	21-11-2007
			US 2008194892 A1	14-08-2008
			US 2016008799 A1	14-01-2016
			WO 2006077326 A1	27-07-2006
			ZA 200705951 B	25-02-2009

WO 2015086541	A1	18-06-2015	CN 105813746 A	27-07-2016
			EP 3079815 A1	19-10-2016
			FR 3014707 A1	19-06-2015
			US 2016303546 A1	20-10-2016
			WO 2015086541 A1	18-06-2015

EP 1369466	A1	10-12-2003	CN 1470611 A	28-01-2004
			EP 1369466 A1	10-12-2003
			FR 2840315 A1	05-12-2003
			JP 4452911 B2	21-04-2010
			JP 2004010892 A	15-01-2004
			US 2004007503 A1	15-01-2004
