

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
02 juin 2022 (02.06.2022)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/112094 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 45/08 (2006.01) B01J 23/883 (2006.01)
B01J 23/84 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2021/082171

(22) Date de dépôt international :

18 novembre 2021 (18.11.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2012326 27 novembre 2020 (27.11.2020) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1
et 4 avenue de Bois-Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON
(FR).

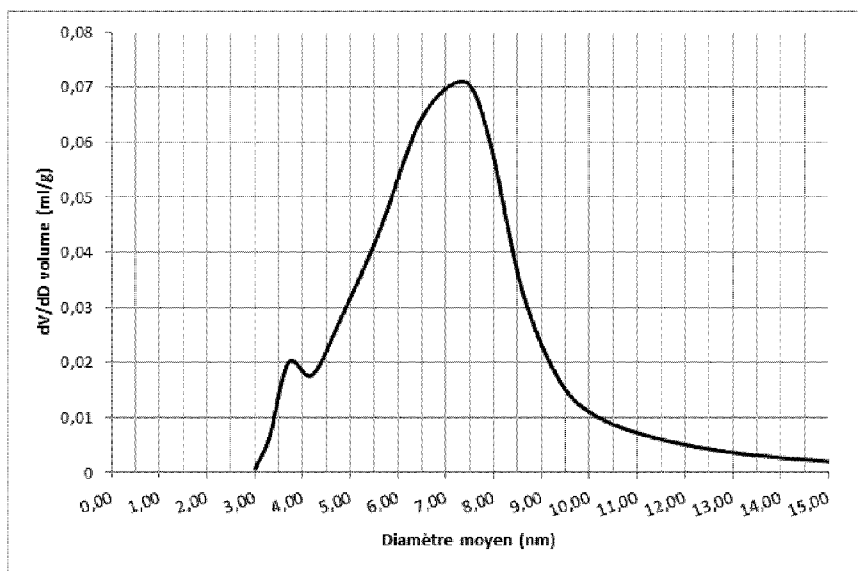
(72) Inventeurs : **DEVERS, Elodie** ; IFP Energies nouvelles, 1
et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). **GIRARD, Etienne** ; IFP Energies nouvelles,
1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). **LEFLAIVE, Philibert** ; IFP Energies nou-
velles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MAL-
MAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,

(54) Title: PROCESS FOR THE HYDRODESULFURIZATION OF A GASOLINE CUT USING A CATALYST HAVING A SPECIFIC BIMODAL POROSITY

(54) Titre : PROCÉDE D'HYDRODESULFURATION D'UNE COUPE ESSENCE METTANT EN ŒUVRE UN CATALYSEUR AYANT UNE POROSITE BIMODALE PARTICULIERE

Figure 1



AA

AA Average diameter (nm)

(57) Abstract: The invention relates to a process for the hydrodesulfurization of a gasoline cut containing sulfur compounds and olefins, wherein said gasoline cut is brought into contact with hydrogen and a catalyst, said hydrodesulfurization process being carried out at a temperature between 200 and 400 °C, a total pressure between 1 and 3 MPa, an hourly space velocity, defined as being the volume flow rate of feedstock relative to the volume of catalyst, between 1 and 10 h⁻¹, and a hydrogen/gasoline feedstock volume ratio between 100 and 1200 NL/L, said catalyst includes an oxide substrate and an active phase including at least one group VIII metal and at least

[Suite sur la page suivante]

KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

one group VIB metal, said catalyst being characterized by an at least bimodal porous structure with a first median mesopore diameter between 2 and 4 nm and a second median mesopore diameter between 5 and 12 nm.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur comprend un support d'oxyde et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, ledit catalyseur étant caractérisé par une structure poreuse au moins bimodale avec un premier diamètre médian mésoporeux compris entre 2 et 4 nm et un second diamètre médian mésoporeux compris entre 5 et 12 nm.

PROCEDE D'HYDRODESULFURATION D'UNE COUPE ESSENCE METTANT EN ŒUVRE UN CATALYSEUR AYANT UNE POROSITE BIMODALE PARTICULIERE

Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence
5 mettant en œuvre un catalyseur ayant une porosité bimodale particulière.

État de la technique

Le soufre est un élément naturellement présent dans le pétrole brut et est donc présent dans l'essence et le gazole s'il n'est pas retiré lors du raffinage. Or, le soufre dans l'essence nuit à l'efficacité des systèmes de réduction des émissions (pots catalytiques) et contribue à la
10 pollution de l'air. Afin de lutter contre la pollution de l'environnement, l'ensemble des pays adoptent en conséquence progressivement des spécifications sévères en soufre, les spécifications étant par exemple 10 ppm (poids) de soufre dans les essences commerciales en Europe, Chine, Etats-Unis et au Japon. Le problème de réduction des teneurs en soufre se concentre essentiellement sur les essences obtenues par craquage, qu'il soit catalytique
15 (FCC Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou non catalytique (cokéfaction, viscoréduction, vapocraquage), principaux précurseurs de soufre dans les pools essence.

Une solution, bien connue de l'homme du métier, pour réduire la teneur en soufre consiste à effectuer un hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des coupes hydrocarbonées (et
20 notamment des essences de craquage catalytique) en présence d'hydrogène et d'un catalyseur hétérogène. Cependant ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane si le catalyseur mis en œuvre n'est pas assez sélectif. Cette diminution de l'indice d'octane est notamment liée à l'hydrogénation des oléfines présentes dans ce type d'essence de manière concomitante à l'hydrodésulfuration.
25 Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, notamment ceux pour des charges de type gazole, l'hydrodésulfuration des essences doit donc permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents.

La voie la plus utilisée pour répondre à la double problématique mentionnée ci-dessus consiste à employer des procédés dont l'enchaînement des étapes unitaires permet à la fois de maximiser l'hydrodésulfuration tout en limitant l'hydrogénation des oléfines. Ainsi, les procédés les plus récents, tels que le procédé Prime G+ (marque commerciale), permettent de désulfurer les essences de craquage riches en oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane et la forte consommation d'hydrogène qui en résulte. De tels procédés sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP 1 077 247 et EP 1 174 485.

L'obtention de la sélectivité de réaction recherchée (ratio entre hydrodésulfuration et hydrogénation des oléfines) peut donc être en partie due au choix du procédé mais dans tous les cas l'utilisation d'un système catalytique intrinsèquement sélectif est très souvent un facteur clé. D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des catalyseurs de type sulfure contenant un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt). De tels catalyseurs sont par exemple divulgués dans les documents US 5 985 136, US 4 140 626, US 4 774 220, US 8 637 423 et EP 1 892 039 qui décrivent des catalyseurs d'hydrodésulfuration sélectifs.

Il existe donc aujourd'hui un vif intérêt chez les raffineurs pour un procédé d'hydrodésulfuration de coupes essences qui présente des performances catalytiques maintenues en termes d'activité catalytique tout en améliorant significativement la sélectivité.

Il est connu que la porosité d'un catalyseur d'hydrodésulfuration d'une coupe essence peut avoir une influence sur l'activité et/ou la sélectivité.

Le brevet FR2872516 de la demanderesse décrit un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence comprenant la mise en œuvre d'un catalyseur comprenant un support et une phase active comprenant au moins un métal caractérisé en ce que le diamètre moyen de pores dudit catalyseur est supérieur à 20 nanomètres.

Le document US2015/0314282 décrit un catalyseur et son utilisation pour l'hydrodésulfuration sélective des composés soufrés présents dans une charge d'hydrocarbures contenant des oléfines à des niveaux très bas avec une hydrogénation minimale des oléfines. Le catalyseur comprend un support oxyde inorganique contenant du nickel, du molybdène et éventuellement du phosphore, recouvert avec du molybdène et du

cobalt. Le catalyseur est en outre caractérisé par une distribution bimodale de taille de pores, une grande partie du volume poreux total étant contenue dans des pores d'un diamètre inférieur à 25 nanomètres et dans des pores d'un diamètre supérieur à 100 nanomètres.

Le document CN109894122 décrit un catalyseur d'hydrodésulfuration des essences de craquage catalytique caractérisé en ce qu'il comprend, en pourcentage en poids : 65-90% d'un support d'alumine méso/macroporeux, 1-5% d'oxyde de cobalt, 2-14 % d'oxyde de molybdène, 0,1-4,5 % d'oxyde de magnésium, 0,1-4,5 % d'oxyde de potassium, fabriqué en utilisant un agent texturant spécifique. La distribution bimodale de taille de pores du support est de plus de préférence caractérisée par le fait que 10 à 50 % du volume poreux total est occupé par des pores de diamètre compris entre 10 et 50 nm et 50 à 90 % du volume poreux total est occupé par des pores de diamètre compris entre 50 et 200 nm.

Le document US2006/0213814 décrit un procédé d'hydrodésulfuration sélective d'une essence oléfinique utilisant un catalyseur comprenant un support poreux et une phase catalytique sur le support comprenant un élément du groupe VI, un élément du groupe VIII et au moins un élément des groupes I et II du tableau périodique des éléments présentant un profil de réduction en température programmée (TPR) spécifique. Le support du catalyseur est de préférence un support bimodal ayant une première partie des pores jusqu'à 60% du volume total des pores, d'une taille comprise entre environ 2 et 6 nm, et une seconde partie des pores d'au maximum 20 % en volume du volume total des pores d'une taille supérieure à 15 nm.

La présente invention concerne donc un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence qui a pour objet le maintien en activité hydrodésulfurante et l'amélioration significative de la sélectivité en mettant en œuvre un catalyseur ayant une porosité bimodale particulière.

Objets de l'invention

L'invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre

100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur comprend un support d'oxyde et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, ledit catalyseur étant caractérisé par une structure poreuse au moins bimodale avec un premier diamètre médian mésoporeux compris entre 2 et 4 nm et un second diamètre médian
5 mésoporeux compris entre 5 et 12 nm.

Il a en effet été constaté que l'utilisation d'un catalyseur comprenant une porosité mésoporeuse bimodale permet d'observer une augmentation significative de la sélectivité dans un procédé d'hydrodésulfuration sélective d'une coupe essence sans pour autant observer une perte d'activité.

10 Sans être liée à une quelconque théorie scientifique, le recours à un tel catalyseur dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence améliore les phénomènes de diffusion interne des réactifs et des produits par la présence de populations de tailles différentes de mésopores. La présence de très petits pores induit une très bonne dispersion de la phase active favorable à la présence de site actif de type II, particulièrement actifs en HDS, améliorant
15 ainsi l'activité et la sélectivité du catalyseur. L'optimisation des gammes de porosité des catalyseurs constitue donc un élément déterminant sur les performances dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence.

Selon une variante, le volume représenté par les pores ayant un diamètre compris entre 2 nm et 4 nm représente entre 0,5 et 20 % du volume poreux total.

20 Selon une variante, le volume représenté par les pores ayant un diamètre compris entre 5 nm et 12 nm représente entre 50% et 99,5% du volume poreux total.

Selon une variante, le volume représenté par les pores ayant un diamètre supérieur à 50 nm est inférieur à 10% du volume poreux total.

25 Selon une variante, le second diamètre médian mésoporeux dudit catalyseur est compris entre 6 et 10 nm.

Selon une variante, le volume poreux total est compris entre 0,2 et 0,5 mL/g.

Selon une variante, la surface spécifique dudit catalyseur est comprise entre 20 et 200 m²/g.

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

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

Selon une variante, le catalyseur comprend en outre du phosphore à une teneur comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur.

- 10 Selon une variante, le catalyseur comprend en outre du carbone à une teneur comprise entre 5 et 20 % poids, exprimée en élément carbone, par rapport au poids total du catalyseur.

Selon une variante, le catalyseur comprend en outre du soufre à une teneur comprise entre 1 et 8 % poids, exprimée en élément soufre, par rapport au poids total du catalyseur.

- 15 Selon une variante, le catalyseur comprend en outre un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

- 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, amide, ou un composé incluant un cycle furanique ou encore un sucre, et plus
- 20 particulièrement le composé organique est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4 et plus
- 25 particulièrement le succinate de diméthyle, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate

d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone, l'acide 4-aminobutanoïque, le glycolate de butyle, le 2-mercaptopropanoate d'éthyle, le 4-oxopentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle et le 3-oxoglutarate de diméthyle.

Selon une variante, la phase active du catalyseur est constituée de cobalt et de molybdène.

Selon une variante, l'essence est une essence de craquage catalytique.

10 Définitions

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 selon la nouvelle classification IUPAC.

15 On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET (S_{BET} en m^2/g) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "*The Journal of American Society*", 1938, 60, 309.

On entend par volume poreux total du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140° . L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », pages 1050-1055, écrit par Jean Charpin et Bernard Rasneur. Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total correspond à la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).

Dans la présente description, on entend, selon la convention IUPAC, par micropores les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm, c'est à dire 0,002 μm ; par mésopores les pores dont le diamètre est supérieur ou égal à 2 nm, c'est à dire 0,002 μm et inférieur ou égal à 50 nm, c'est à dire 0,05 μm et par macropores les pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, c'est à dire 0,05 μm .

La distribution poreuse, mesurée par adsorption d'azote, est déterminée à partir de la branche de désorption des isothermes en utilisant le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrite dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) écrit par E.P. Barrett, L.G. Joyner et P.P. Halenda. Les analyses d'isothermes ont été réalisées après pré-traitement sous vide à 250°C pendant 6h.

Les premier et second diamètres médians mésoporeux du catalyseur (D_p en nm) correspondent aux maxima observés dans la distribution au moins bimodale (diamètre à dV/dD_p max), le premier diamètre médian mésoporeux étant de taille inférieure au second diamètre médian mésoporeux.

Les teneurs en métaux du groupe VIII et du groupe VIB sont mesurées par fluorescence X.

Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans le catalyseur sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.

Description détaillée de l'invention

L'invention concerne un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h^{-1} , et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur comprend un support d'oxyde et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, ledit

catalyseur étant caractérisé par une structure poreuse au moins bimodale avec un premier diamètre médian mésoporeux compris entre 2 et 4 nm et un second diamètre médian mésoporeux compris entre 5 et 12 nm.

5 Le procédé d'hydrodésulfuration selon l'invention permet de transformer les composés organo-soufrés d'une coupe essence en sulfure d'hydrogène (H_2S) tout en limitant autant que possible l'hydrogénation des oléfines présentes dans ladite coupe.

Le procédé d'hydrodésulfuration comprend la mise en contact de la coupe d'essence contenant des composés soufrés et des oléfines avec le catalyseur et de l'hydrogène dans les conditions suivantes :

- 10 - une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C; à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa;
- 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
- 15 et 6 h^{-1} ;
- un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, de préférence compris entre 150 et 400 NL/L.

Le procédé d'hydrodésulfuration catalytique 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

20 d'au moins deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de l' H_2S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration. Les conditions opératoires dans les deux réacteurs peuvent être identiques ou non.

Charge à traiter

25 Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines, telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking

selon la terminologie anglo-saxonne). Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation atmosphérique (essence issue d'une distillation directe (ou essence straight run selon la terminologie anglo-saxonne) ou de procédés de conversion (essence de cokéfaction ou de vapocraquage). La dite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.

La charge est avantageusement une coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines et a une température d'ébullition comprise entre 30 et inférieure à 250°C, de préférence entre 35°C et 240°C, et de manière préférée entre 40°C et 220°C.

La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée par le FCC, de la présence ou non d'un prétraitement de la charge du FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids.

Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.

Par ailleurs les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à 120°C.

Il est à noter que les composés soufrés présents dans l'essence peuvent également comprendre des composés soufrés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes, les alkylthiophènes ou des benzothiophènes.

De préférence, l'essence traitée par le procédé selon l'invention est une essence lourde (ou HCN pour Heavy Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) issue d'une étape de distillation visant à séparer une coupe large de l'essence issue d'un procédé de craquage (ou FRCN pour Full Range Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) en une essence légère (LCN pour Light Cracked Naphtha selon la terminologie anglo-saxonne) et une essence lourde HCN. Le point de coupe de l'essence légère et de l'essence lourde est

déterminé afin de limiter la teneur en soufre de l'essence légère et de permettre son utilisation dans le pool essence de préférence sans post traitement supplémentaire.

De façon avantageuse, la coupe large FRCN est soumise à une étape d'hydrogénation sélective décrite ci-après avant l'étape de distillation de manière à hydrogéner au moins partiellement les dioléfinés et réaliser une réaction d'alourdissement d'une partie des composés soufrés.

A cette fin, la coupe large FRCN est envoyée dans un réacteur catalytique d'hydrogénation sélective contenant au moins un lit fixe ou mobile de catalyseur d'hydrogénation sélective des dioléfinés et d'alourdissement des mercaptans. La réaction d'hydrogénation sélective des dioléfinés et d'alourdissement des mercaptans s'effectue préférentiellement sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un élément du groupe VIII et éventuellement au moins un élément du groupe VIB et un support d'oxyde. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. L'élément du groupe VIB, lorsqu'il est présent, est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène. Le support d'oxyde du catalyseur d'hydrogénation sélective est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine de haute pureté. Selon un mode de réalisation préféré le catalyseur d'hydrogénation sélective contient du nickel à une teneur en poids d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 1 et 12%, et du molybdène à une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO₃) comprise entre 6% et 18% et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 0,3 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué d'alumine et dont le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 50%.

Lors de l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective, l'essence est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C, et de préférence entre 80°C et 220°C, et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 h⁻¹ et 20 h⁻¹, l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (L/L.h). La pression est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 4 MPa et de manière encore plus préférée entre 1 et 2 MPa. L'étape optionnelle d'hydrogénation sélective est typiquement réalisée avec un

rapport H_2 /charge essence compris entre 2 et 100 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge, de manière préférée entre 3 et 30 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge.

Catalyseur

5 Le catalyseur du procédé selon l'invention comprend un support d'oxyde et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII. Il peut en plus comprendre du phosphore et/ou du carbone, et/ou du soufre et/ou un composé organique tel que décrit ci-après.

10 Le support d'oxyde dudit catalyseur du procédé selon l'invention est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.

Le support d'oxyde présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5 mL/g, de préférence entre 0,4 et 1,1 mL/g.

15 Le support d'oxyde présente avantageusement une surface spécifique comprise entre 5 et 400 $m^2.g^{-1}$, de préférence entre 10 et 350 $m^2.g^{-1}$, de manière plus préférée entre 40 et 350 $m^2.g^{-1}$.

Il est de préférence choisi dans le groupe constitué par : la silice, la famille des alumines de transition et les silices alumine, de manière très préférée, le support d'oxyde est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend
20 au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids de manière très préféré au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il est de préférence constitué uniquement d'une alumine de transition. De manière préférée, le support d'oxyde dudit catalyseur du procédé selon l'invention est une alumine de phase gamma.

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

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

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

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

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

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

La phase active du catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII. Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. La phase active du catalyseur est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène et nickel-cobalt-molybdène et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène.

La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 1 et 10% poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur, de préférence comprise entre 1,5 et 9 % poids, et de préférence comprise entre 2 et 8% poids. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO ou NiO respectivement.

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

est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO_3 ou WO_3 respectivement.

Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal 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 0,15 et 0,45.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur du procédé selon l'invention peut également comprendre du carbone graphitique.

Le carbone graphitique peut être issu d'une carbonisation d'un ou de composé(s) hydrocarboné(s). Le carbone peut aussi être du coke formé sur le catalyseur lors son utilisation dans un procédé d'hydrotraitement au préalable. On notera que le terme " carbone graphitique " dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface du catalyseur ou du support d'oxyde, fortement cyclisée et condensée et ayant une apparence similaire au graphite.

Il est important de souligner que le carbone graphitique n'est pas (ou plus) sous la forme d'une molécule organique. Cependant, le catalyseur peut contenir, en plus du carbone graphitique, un composé organique (additif) telle que décrit ci-dessous.

La teneur en carbone, exprimée en élément carbone, est généralement comprise entre 5 et 20 % poids, de préférence entre 7 et 18 % poids et de manière très préférée entre 10 et 15 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

La teneur en carbone du catalyseur selon l'invention se réfère à la teneur en carbone du catalyseur sans prise en compte du carbone contenu dans un éventuel additif organique contenu dans ledit catalyseur. A cette fin, la teneur en carbone est déterminée selon la méthode ASTM D5373 après prétraitement du catalyseur sous flux d'air sec à 300°C pendant 2 heures et un débit de 2 L/h/g.

La teneur en carbone se réfère au catalyseur en début du procédé d'hydrodésulfuration. Au cours du temps du procédé, la teneur en carbone peut augmenter dû au dépôt de coke.

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur du procédé selon l'invention ne comprend pas de carbone graphitique. Selon ce mode, le catalyseur ne contient pas de carbone

graphitique en début du procédé d'hydrodésulfuration. Au cours du temps du procédé, la teneur en carbone peut augmenter dû au dépôt de coke.

Le catalyseur du procédé selon l'invention peut également comprendre 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.

La teneur en phosphore dans ledit catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 15 % poids, et de manière très préférée entre 0,3 et 6 % poids.

Le catalyseur du procédé selon l'invention peut également comprendre du soufre.

La teneur en soufre dans ledit catalyseur est de préférence comprise entre 1 et 8 % poids exprimée en élément soufre, par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 1 et 6 %, et de manière très préférée entre 2 et 5 % poids.

La teneur en soufre du catalyseur se réfère à la teneur totale en soufre du catalyseur, introduit éventuellement lors d'une carbonisation ou déjà contenu dans un catalyseur usé, avec prise en compte du soufre contenu dans un éventuel additif organique contenu dans ledit catalyseur ou introduit par une éventuelle activation (sulfuration). A cette fin, la teneur en soufre est déterminée selon la méthode ASTM D5373 (classique, c'est-à-dire sans ledit prétraitement du catalyseur effectué pour la mesure de la teneur en carbone).

Le catalyseur peut également comprendre en outre au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avant sulfuration. De tels additifs sont décrits par la suite.

Lorsque le composé organique est présent, la teneur totale en composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre présent(s) dans le catalyseur est généralement 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.

Le catalyseur du procédé selon l'invention présente avantageusement un volume poreux total supérieur ou égal à 0,15 mL/g, de préférence supérieur ou égal à 0,18 mL/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,2 et 0,5 mL/g.

Le catalyseur du procédé selon l'invention se caractérise avantageusement par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m²/g, de préférence comprise entre 30 et 180 m²/g, de préférence comprise entre 40 et 160 m²/g, de manière très préférée comprise entre 50 et 150 m²/g.

- 5 Le catalyseur du procédé selon l'invention se caractérise notamment par une structure poreuse au moins bimodale avec un premier diamètre médian mésoporeux compris entre 2 et 4 nm et un second diamètre médian mésoporeux compris entre 5 et 12 nm, de préférence entre 6 nm et 10 nm.

Les premier et second diamètres médians mésoporeux du catalyseur (D_p en nm)
10 correspondent aux maxima observés dans la distribution au moins bimodale (diamètre à dV/dD_p max).

Le volume représenté par les pores ayant un diamètre compris entre 2 nm et 4 nm représente avantageusement entre 0,5 et 20 %, de préférence entre 1 et 10% du volume poreux total.

- 15 Le volume représenté par les pores ayant un diamètre compris entre 5 nm et 12 nm représente avantageusement entre 50% et 99,5%, de préférence entre 70% et 95% du volume poreux total.

Le volume représenté par les pores ayant un diamètre supérieur à 50 nm (macropores) est avantageusement inférieur à 10%, de préférence inférieur à 1% du volume poreux total.

- 20 Le catalyseur du procédé selon l'invention est avantageusement sous forme de grains ayant un diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm. Les grains peuvent avoir toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple la forme de billes (ayant de préférence un diamètre compris entre 1 et 6 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, le catalyseur (et le support utilisé pour la préparation du catalyseur) sont soit
25 sous forme d'extrudés de diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de longueur moyenne comprise entre 0,5 et 20 mm, soit sous forme de billes de diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 1,4 et 4 mm. On entend par « diamètre moyen » des extrudés le diamètre moyen du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le catalyseur peut être avantageusement présenté sous la

forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

Procédé de préparation du catalyseur

- 5 Le catalyseur du procédé selon l'invention peut être préparé selon tout mode de préparation d'un catalyseur connu de l'Homme de l'art.

Le catalyseur du procédé selon l'invention peut être préparé selon un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- a) on synthétise et on met en forme un support d'oxyde,
- 10 b) on met en contact un composé comportant un métal du groupe VIB et un composé comportant un métal du groupe VIII, et optionnellement du phosphore et/ou au moins un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avec ledit support d'oxyde, de manière à obtenir un précurseur catalytique,
- c) on sèche ledit précurseur catalytique à une température inférieure à 200°C de manière à
- 15 obtenir un catalyseur séché,
- d) on calcine optionnellement ledit catalytique séché à une température supérieure à 200°C de manière à obtenir un catalyseur calciné,
- e) on active optionnellement le catalyseur séché ou calciné en présence d'un agent sulfurant.
- 20 Selon l'étape a) on synthétise et on met en forme le support d'oxyde. Le support du catalyseur selon l'invention est préparé avantageusement à partir d'une matrice minérale poreuse amorphe à base d'au moins un oxyde réfractaire.

- La matrice minérale poreuse est avantageusement choisie dans le groupe formé par les alumines, la silice, les silices alumine ou encore les oxydes de titane ou de magnésium
- 25 utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. On préfère utiliser des matrices contenant majoritairement, et de préférence constituées, de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'homme du métier, par exemple sous forme d'alumine gamma. On

peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et de silice, des mélanges d'alumine et de silice-alumine.

De manière préférée, le support du catalyseur selon l'invention contient uniquement de l'alumine ou de la silice-alumine avec éventuellement le(s) métal (métaux) et/ou le(s) dopant(s) qui ont été introduits en-dehors des imprégnations (Groupe VIB, groupe VIII, P, S, C, carbone graphitique, composé organique...) avant ou pendant la mise en forme du support.

Le support peut avantageusement être mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple 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. La méthode de mise en forme avantageuse selon l'invention est l'extrusion et les formes d'extrudés préférées sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadées ou multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple). Il est aussi avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,4 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,9 et 2,5 mm. Le solide mis en forme est alors séché à une température comprise entre 60 et 250°C et calciné à une température comprise entre 250 et 800°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 6 heures pour aboutir au support tel que défini dans le cadre de l'invention.

La porosité bimodale telle que décrite ci-dessus peut être obtenue selon différentes variantes :

Selon une première variante, la porosité bimodale du support du catalyseur selon l'invention peut être obtenue par la mise en forme d'un mélange de deux oxydes présentant de préférence chacun une porosité monomodale. Par porosité monomodale, on désigne la porosité d'un support ou d'un catalyseur dans lequel au moins la majorité du volume des pores est distribuée dans une distribution statistique des diamètres de pores, la distribution statistique ayant un pic significatif lorsqu'elle est représentée sur un graphique du volume des pores en fonction du diamètre des pores. Par exemple, un catalyseur monomodal peut avoir 50% de son volume de pores, de préférence 70% de son volume de pores, et de manière très préférée 90% de son volume de pores, dans des pores ayant un diamètre de

pores entre la moitié et le double de la taille de pores au pic de distribution (i.e. par exemple entre des pores compris entre 7nm et 30nm pour un solide avec un pic de distribution de tailles de pores à 15nm).

Selon cette première variante, le procédé de préparation du support du catalyseur selon l'invention consiste préférentiellement à mélanger les deux oxydes, de l'eau, un agent de formation d'un sol et/ou un liant. Le mélange est ensuite mis en forme, préférentiellement par extrusion, séché puis calciné. Le séchage est de préférence effectué à une température comprise entre 50°C et 140°C pendant 2 à 4 heures. La calcination est de préférence réalisée à une température comprise entre 450 et 1100°C, de préférence de 500 à 850°C pendant 1 à 10 heures, de préférence 2 à 8 heures. On entend par agent de formation d'un sol, une substance pouvant réagir avec les oxydes utilisés pour former un sol, telle que les acides monocarboxyliques, par exemple l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, etc.; les acides dicarboxyliques ou les acides polycarboxyliques, par exemple l'acide succinique, l'acide maléique, l'acide citrique, etc.; les anhydrides et les sels faiblement basiques desdits acides carboxyliques; les acides monoprotiques minéraux, par exemple l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, etc.; et les sels d'acides forts, par exemple le nitrate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, etc. On entend par liant servant à la préparation du support selon l'invention une substance pouvant lier diverses poudres d'oxydes, comme les sols minéraux, par exemple le sol d'alumine, le sol de silice, etc.; et les polymères tels que les alcools polyvinyliques, les acides polyacryliques, les acides polyméthacryliques, le polystyrène et le polybutadiène. De préférence, l'agent de formation de sol et/ou le liant sont/est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide citrique, le sol d'alumine, le sol de silice et les alcools polyvinyliques. L'agent de formation de sol et/ou le liant sont/est utilisé(s) à raison de 0,2 à 20 pourcents poids, de préférence 0,5 à 10 pourcents poids sur la base de la teneur en solide du mélange. Selon cette variante du procédé selon l'invention, dans le cas où les oxydes sont des aluminés, les aluminés du mélange sont de préférence dérivées d'au moins un précurseur d'alumine choisi dans le groupe constitué de la pseudo-boehmite, du trihydrate d'alumine, de la boehmite et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe et le rapport de poids entre les aluminés est compris entre 1 :1 et 1 :20.

Selon une deuxième variante, le support extrudé du catalyseur selon l'invention peut être obtenu par extrusion d'un mélange en proportions variables d'une poudre d'alumine présentant une porosité monomodale, et d'au moins un gel d'alumine obtenu par exemple par précipitation de sels d'aluminium tels que le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acétate d'aluminium ou par hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium tel que le triethoxyde d'aluminium. De tels mélanges d'alumine et de gel d'alumine contiennent moins de 50% poids de gel d'alumine et de préférence de 1 à 45% poids de gel d'alumine.

Selon une troisième variante, la méthode de préparation du support objet de la présente invention est caractérisée par l'utilisation d'un solide préformé sur lequel on effectue un dépôt de couche surfacique suivi d'une calcination. Le solide préformé peut soit être obtenu en tant que tel chez un fabricant, soit être lui-même fabriqué selon des techniques connues de l'homme du métier. Le dépôt de la couche surfacique est obtenu à partir d'un sel d'aluminium externe, le sel d'aluminium étant dissous dans un solvant protique (de préférence de l'eau) et ayant une source acide ou basique. La source acide du sel d'aluminium, peut dans certains cas posséder un contre-ion minéral choisi dans le groupe formé par le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium. Dans d'autres cas, la source acide du sel d'aluminium peut posséder un contre ion organique tel qu'un groupement carboxylique. Enfin dans d'autres cas encore, la source basique du sel d'aluminium peut être l'aluminate de sodium et/ou l'aluminate de potassium. Selon cette variante, une autre méthode de préparation du support selon l'invention consiste à apporter la source d'aluminium par dissolution partielle du solide préformé, cette dissolution étant provoquée par l'apport d'une source acide, basique et/ou complexante. Dans ce cas, l'agent complexant le sel d'aluminium peut être choisi dans le groupe formé par le citrate, l'oxalate, le formiate, l'acetylacétone, le fluor, le sulfate, et plus particulièrement dans le groupe formé par le citrate, l'oxalate ou le formiate.

Selon une quatrième variante, le support extrudé du catalyseur selon l'invention peut être obtenu par le traitement d'au moins un gel d'alumine obtenu par exemple par précipitation de sels d'aluminium tels que le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acétate d'aluminium ou par hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium tel que le triethoxyde d'aluminium par mise en contact de celui-ci avec une solution aqueuse contenant

d'environ 10 à environ 20 %, de préférence d'environ 15 à environ 20 %, en poids, d'un polymère soluble dans l'eau de préférence choisi parmi le groupe constitué par les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, et les polyéthylèneamines. Selon cette variante, le volume poreux final et la distribution de taille de pores sont principalement

5 déterminés par la quantité de polymère ajoutée au gel d'alumine.

Selon une cinquième variante, le support extrudé du catalyseur selon l'invention peut être obtenu par la calcination d'un carbonate d'aluminium-hydroxyde d'ammonium de haute pureté. Ce précurseur d'alumine peut être obtenu par la précipitation de sels d'aluminium tels que le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acétate

10 d'aluminium ou par hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium tel que le triéthoxyde d'aluminium en présence de carbonate d'ammonium et d'un polymère soluble dans l'eau de préférence choisi parmi le groupe constitué par les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, et les polyéthylèneamines.

La porosité bimodale telle que décrite ci-dessus peut aussi être obtenue par carbonisation

15 d'un support oxyde. Selon cette variante, on met en contact au moins un hydrocarbure et un composé soufré avec ledit support d'oxyde permettant de former du carbone graphitique sur le support d'oxyde. La mise en contact est généralement effectuée en présence d'un flux gazeux contenant un gaz choisi parmi l'azote ou l'hydrogène. L'hydrocarbure est choisi parmi les oléfines, les diènes, les mono- et polyaromatiques. De préférence, ledit

20 hydrocarbure ne contient pas d'oxygène.

Selon une première variante de carbonisation, ledit carbone graphitique est formé par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur de composés oléfiniques et/ou diéniques.

Selon cette première variante, le carbone graphitique mis en œuvre dans le procédé est préparé par un procédé comprenant une étape de mise en contact d'un gaz comprenant de

25 l'azote ou de l'hydrogène, un composé soufré, et un ou plusieurs hydrocarbures oléfiniques et/ou diéniques, avec le support d'oxyde à une température comprise entre 500 et 900°C, une pression comprise entre 0,05 et 10 MPa et à durée comprise entre 0,25 et 12 heures. Ledit composé soufré peut être l'H₂S ou un composé susceptible de se décomposer en H₂S, comme par exemple le diméthylsulfure. Ledit hydrocarbure oléfinique et/ou diénique est

une molécule contenant une ou plusieurs insaturations, avantageusement de type oléfine (éthylène, propylène, butène) ou diène (isoprène, butadiène).

Selon une deuxième variante de carbonisation, ledit carbone graphitique est formé par réaction d'un ou plusieurs hydrocarbures choisis parmi les composés mono- ou
5 polyaromatiques. Selon cette deuxième variante, le carbone graphitique mis en œuvre dans le procédé est préparé par un procédé comprenant une étape de mise en contact d'un gaz comprenant de l'azote ou de l'hydrogène, un composé soufré, et un ou plusieurs hydrocarbures contenant au moins un noyau aromatique, avec le support d'oxyde à une température comprise entre 300 et 600°C, une pression comprise entre 0,05 et 10 MPa et à
10 durée comprise entre 0,25 et 12 heures. Ledit composé soufré peut être l'H₂S ou un composé susceptible de se décomposer en H₂S, comme par exemple le diméthylsulfure. Ledit hydrocarbure est une molécule contenant une ou plusieurs noyaux aromatiques, avantageusement de type monoaromatiques (benzène, toluène, ortho-xylène, méta-xylène, para-xylène, tétraline) ou diaromatiques.

15 Selon une troisième variante de carbonisation, ledit carbone graphitique est formé par réaction d'une coupe hydrocarbonée présentant au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique.

Cette coupe contient généralement un mélange de plusieurs hydrocarbures mono- ou polyaromatiques, oléfiniques et diéniques. Selon cette troisième variante, le carbone
20 graphitique mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est préparé par un procédé comprenant une étape de mise en contact d'un gaz comprenant de l'azote ou de l'hydrogène, d'au moins un composé soufré et d'une coupe hydrocarbonée présentant au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique, avec le support d'oxyde à une température comprise entre
25 300 et 600°C, une pression comprise entre 0,05 et 15 MPa et à durée comprise entre 0,25 et 12 heures. Ledit composé soufré peut être l'H₂S ou un composé susceptible de se décomposer en H₂S, comme par exemple le diméthylsulfure, ou tout autre composé contenant du soufre comme le thiophène, les alkyls thiophènes, le benzothiophène, les alkyls benzothiophènes, le dibenzothiophène ou les alkyls dibenzothiophènes. De
30 préférence, ladite coupe ne contient pas d'oxygène.

Selon l'étape b) du procédé de préparation du catalyseur utilisé selon le procédé de l'invention, on met en contact un composé comportant un métal du groupe VIB et un composé comportant un métal du groupe VIII, et optionnellement du phosphore et/ou au moins un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avec ledit support d'oxyde.

La mise en contact d'au moins un composé comportant un métal du groupe VIB et d'au moins un composé comportant un métal du groupe VIII avec ledit support d'oxyde peut avantageusement être réalisée par toute technique connue de l'Homme du métier, comme par exemple l'échange ionique, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès, le dépôt en phase vapeur, etc. La mise en contact peut se dérouler en une étape ou en plusieurs étapes successives. Selon un mode préféré, ladite ou lesdites étapes de mise en contact est (sont) effectuée(s) par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'Homme du métier en mettant en contact une solution d'imprégnation contenant un composé comportant un métal du groupe VIII et un composé comportant un métal du groupe VIB avec ledit support d'oxyde.

La mise en contact fait avantageusement intervenir un précurseur des dits métaux.

A titre d'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 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.

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 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être tout hétéropolycomposé 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.

Les précurseurs de cobalt qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple.

5 L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée.

Les précurseurs de nickel qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple.

Toute solution d'imprégnation décrite dans la présente invention peut comprendre tout solvant protique polaire connu de l'homme du métier. De manière préférée, on utilise un
10 solvant protique polaire, par exemple choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, et l'eau. De manière préférée, la solution d'imprégnation comprend un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol en tant que solvants afin de faciliter l'imprégnation du composé contenant un métal du groupe VIB et du composé contenant un métal du groupe VIII (et éventuellement du phosphore et/ou d'un composé organique tel que décrit ci-dessous) sur le support
15 d'oxyde. De préférence, le solvant utilisé dans la solution d'imprégnation est constitué d'un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol.

Selon une autre variante, l'étape de mise en contact b) peut également comprendre la mise en contact du support d'oxyde avec une solution d'imprégnation contenant du phosphore, en plus du composé comportant un métal du groupe VIB et du composé comportant un métal
20 du groupe VIII.

Le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,07, de préférence compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,1 et 0,9 et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,6.

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

Selon une autre variante encore, l'étape de mise en contact b) peut également comprendre la mise en contact du support d'oxyde avec une solution d'imprégnation contenant un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, en plus du composé comportant un métal du groupe VIB, du composé comportant un métal du groupe VIII et éventuellement du phosphore. La fonction des additifs ou composés organiques est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés. Ledit composé organique est préférentiellement imprégné sur ledit catalyseur après solubilisation en solution aqueuse ou non aqueuse.

Dans ce cas, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB en solution est compris entre 0,01 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 à 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 2 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1,5 mol/mol.

Lorsque plusieurs composés organiques sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des composés organiques présents.

Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide, ou un composé incluant un cycle furanique ou encore un sucre.

Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres. On entend ici par un composé organique contenant de l'oxygène un composé ne comportant pas d'autre hétéroatome. 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-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 oxalique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialcyle C1-C4 et plus particulièrement le succinate de

diméthyle, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le carbonate de propylène, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, le 2-furoate de méthyle, l'alcool furfurylique (aussi connu sous le nom furfuranol), l'acétate de furfuryle, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le 1,5-pentanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 1,5-hexanediol, le 3-éthyl-1,5-pentanediol, le 2,4-diéthyl-1,5-pentanediol, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, le glycolate de butyle, le 4-oxo-pentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle, le 3-oxoglutarate de diméthyle, le tartrate de diméthyle, le tartrate de diéthyle, le tartrate de diisopropyle, le tartrate de di-tert-butyle, le malate de diméthyle, le malate de diéthyle, le malate de diisopropyle et le malate de dibutyle.

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. On entend ici par un composé organique contenant de l'azote un composé ne comportant pas d'autre hétéroatome. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. On entend ici par un composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote un composé ne comportant pas d'autre hétéroatome. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou

plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-
5 triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la bicine, la tricine, le cyanoacétate de 2-méthoxyéthyle, la 1-éthyl-2-pyrrolidinone, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 1-méthyl-2-pipéridinone, la 1-acétyl-2-azépanone, la 1-vinyl-2-azépanone et l'acide 4-aminobutanoïque.

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

De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, de manière préférée il est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide
20 malonique, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4 et plus particulièrement le succinate de diméthyle, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-
25 hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-
30 pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone, l'acide 4-aminobutanoïque, le

glycolate de butyle, le 2-mercaptopropanoate d'éthyle, le 4-oxopentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle et le 3-oxoglutarate de diméthyle.

L'étape d'imprégnation comporte plusieurs modes de mises en œuvre. Ils se distinguent notamment par le moment de l'introduction du composé organique lorsqu'il est présent et qui peut être effectuée soit en même temps que l'imprégnation des métaux (co-imprégnation), soit après (post-imprégnation), soit avant (pré-imprégnation). De plus, on peut combiner les modes de mise en œuvre.

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

Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.

Après l'étape b) on obtient ainsi un précurseur catalytique qui comprend le support d'oxyde, la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, et éventuellement du phosphore et/ou du carbone graphitique et/ou du soufre et/ou un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

Selon l'étape c) du procédé de préparation du catalyseur utilisé selon le procédé de l'invention, on sèche ledit précurseur catalytique à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C, sans calcination ultérieure, de manière à obtenir un catalyseur séché.

L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte typiquement sous une atmosphère d'azote.

L'étape de séchage peut être 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 tout gaz chaud inerte. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote. De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 15 heures, de préférence entre 30 minutes et 12 heures.

Selon une variante et avantageusement lorsqu'un composé organique est présent, le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids du composé organique introduit lors d'une étape d'imprégnation, de préférence cette quantité est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

La teneur en carbone provenant du composé organique peut être déterminée en faisant la différence entre la teneur en carbone mesurée selon ASTM D5373 avec et sans prétraitement du catalyseur séché sous flux d'air sec à 300°C pendant 2 heures et un débit de 2 L/h/g. En effet, le carbone du carbone graphitique présente une température de décomposition significativement plus élevée (généralement vers 400 à 450°C) que celle du composé organique (généralement vers 100 à 200°C).

Selon une autre variante, à l'issue de l'étape c) de séchage, on effectue une étape de calcination d) à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence comprise entre 350°C et 550°C, sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air par exemple). La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures.

De préférence, lorsque le catalyseur contient un composé organique et/ou du carbone graphitique, on n'effectue pas de calcination.

A l'issue de l'étape de séchage et l'étape optionnelle de calcination, on obtient alors un catalyseur séché ou calciné, qui sera soumis à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en œuvre ultérieure en procédé d'hydrodésulfuration d'essences.

Ainsi, selon l'étape e) du procédé de préparation du catalyseur, on active optionnellement le catalyseur séché et optionnellement calciné en présence d'un agent sulfurant.

La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d'H₂S et d'hydrogène. La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l'H₂S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H₂S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMS) sont des précurseurs d'H₂S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. La température est ajustée afin que l'H₂S réagisse avec le catalyseur séché pour former des sulfures métalliques tels que par exemple, le MoS₂ et le Co₉S₈. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur du procédé selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

Pour être actifs, les métaux doivent être substantiellement sulfurés. Un élément est considéré comme substantiellement sulfuré lorsque le rapport molaire entre le soufre (S) présent sur le catalyseur et le dit élément est au moins égal à 50% du rapport molaire théorique correspondant à la sulfuration totale de l'élément considéré. Le taux de sulfuration global est défini par l'équation suivante :

$$(S/\text{élément})_{\text{catalyseur}} \geq 0,5 \times (S/\text{élément})_{\text{théorique}}$$

avec :

(S/élément)_{catalyseur} rapport molaire entre le soufre (S) et l'élément présent sur le catalyseur

(S/élément)_{théorique} rapport molaire entre le soufre et l'élément correspondant à la sulfuration totale de l'élément en sulfure.

Ce rapport molaire théorique varie selon l'élément considéré :

- (S/Co)_{théorique} = 8/9

- (S/Ni)_{théorique} = 1/1

- (S/Mo)_{théorique} = 2/1

- (S/W)_{théorique} = 2/1

Le catalyseur comprenant plusieurs métaux, le rapport molaire entre le S présent sur le catalyseur et l'ensemble des éléments doit également être au moins égal à 50% du rapport molaire théorique correspondant à la sulfuration totale de chaque élément en sulfure, le calcul étant effectué au prorata des fractions molaires relatives de chaque élément.

Par exemple, pour un catalyseur comprenant du molybdène et du nickel avec une fraction molaire respective de 0,7 et 0,3, le rapport molaire minimal (S/Mo+Ni) est donné par la relation suivante :

$$(S/Mo+Ni)_{\text{catalyseur}} = 0,5 \times [(0,7 \times 2) + (0,3 \times 1)]$$

- 5 De façon très préférée, le taux de sulfuration des métaux sera supérieur à 70%.

Selon une autre variante de l'invention, le catalyseur du procédé selon l'invention ne subit pas d'étape de sulfuration, c'est-à-dire que le catalyseur n'est pas mis en contact avec un agent sulfurant, avant injection de la charge. Dans ce cas, le catalyseur est activé (sulfuré) par le soufre contenu dans la charge à désulfurer.

- 10 Selon une toute autre variante, le catalyseur du procédé selon l'invention peut être un catalyseur au moins partiellement usé. On entend par un catalyseur au moins partiellement usé un catalyseur qui sort d'un procédé d'hydrotraitement. Le catalyseur au moins partiellement usé peut être issu d'un hydrotraitement de n'importe quelle coupe pétrolière, telle qu'une coupe naphta, kérosène, gazole, distillat sous vide ou résidu. On entend par
- 15 hydrotraitement des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques (HDA). Il peut également être issu d'un hydrotraitement de biomasse ou de bio-huiles. De préférence, le catalyseur au moins partiellement usé est issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous.
- 20 Avantageusement, le catalyseur au moins partiellement usé ne subit pas de régénération, c'est-à-dire un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 200°C permettant généralement de brûler la majorité du coke formé lors du procédé d'hydrotraitement dans lequel il a été utilisé auparavant. Il peut avoir subi une étape de déshuilage avant son utilisation dans le procédé d'hydrodésulfuration
- 25 d'essences de la présente invention. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence comprise entre 300°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en termes de débit par unité de volume du catalyseur

est de 5 à 150 NL.L⁻¹.h⁻¹ pendant 3 à 7 heures. En variante, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.

L'étape de déshuilage permet d'éliminer les hydrocarbures solubles et donc de libérer la porosité du catalyseur au moins partiellement usé nécessaire pour l'hydrodésulfuration.

Ce catalyseur au moins partiellement usé comprend ledit support d'oxyde, du soufre, la phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, éventuellement du phosphore, et du carbone graphitique (sous forme de coke).

Les teneurs en métaux, en soufre, en carbone et en phosphore du catalyseur au moins partiellement usé sont celles indiquées ci-dessus. Elles sont déterminées selon les mêmes méthodes décrites ci-avant.

Optionnellement, le catalyseur au moins partiellement usé peut présenter en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée tels que le silicium, l'arsenic ou le chlore.

De préférence, la teneur en silicium (autre que celui éventuellement présent sur le catalyseur) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.

De préférence, la teneur en arsenic est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.

De préférence, la teneur en chlore est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement usé.

LISTE DES FIGURES

Figure 1

La Figure 1 représente la distribution poreuse du catalyseur B (selon l'invention).

Exemples

Exemple 1 – Préparation d'un catalyseur A (comparatif)

Le gel d'alumine utilisé pour le support du catalyseur A est fabriqué par un procédé de précipitation en deux étapes. Lors de la première étape, on introduit du sulfate d'aluminium dans un réacteur contenant de l'eau de manière à obtenir un pH compris entre 2,5 et 3. On ajoute ensuite progressivement de l'aluminate de sodium en solution pour d'atteindre un pH de 9,0. Dans la suspension obtenue, sont ajoutés lors de la deuxième étape, du sulfate d'aluminium, de l'aluminate de sodium et de l'eau distillée. A la fin de la synthèse, la suspension est filtrée et lavée plusieurs fois pour obtenir un gel d'alumine. Le gâteau est ensuite sur-séché à l'étuve pendant au minimum une nuit à 200°C.

Le gel est ensuite mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% (7% en poids d'acide par gramme de gel sec), puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,6mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C, puis calcinés à 600°C pendant 2 heures sous air humide contenant 50 g d'eau par kg d'air sec. On obtient ainsi des extrudés de support, ayant une surface spécifique de 285 m²/g. L'analyse par la diffraction des rayons X révèle que le support est uniquement composé d'alumine gamma cubique de faible cristallinité. Ce support présente une distribution de taille de pores monomodale centrée sur un diamètre moyen de 12,1 nm.

Le support présente un volume de reprise en eau de 0,76 mL/g. Sur ce support d'alumine, on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (2,7 g, MoO₃ >99,5%, Merck™) et d'hydroxyde de cobalt (0,69 g (Co(OH)₂ 95%, Merck™), 1,08 g d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85% poids dans l'eau (Merck™) dans 6,9 mL d'eau distillée. Après imprégnation à sec de 10 grammes de support, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 24 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 90°C pendant 16 heures. Le catalyseur est ensuite calciné sous air à 450°C pendant 4 heures. Le catalyseur calciné ainsi obtenu est noté A. La composition finale en métaux du catalyseur exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante : MoO₃ = 19,5 +/- 0,2 % poids, CoO = 3,8 +/- 0,1 % poids et P₂O₅ = 4,8 +/- 0,1 % poids.

Exemple 2 – Préparation d'un catalyseur B (selon l'invention)

10 g de polyéthylène glycol de masse molaire 10 000 (PEG MW= $\sim$ 10 000) et 10 g de polyéthylène glycol de masse molaire 20 000 (PEG MW= $\sim$ 20 000) sont dissous dans 100 mL de solution de nitrate d'aluminium. 100 mL d'une solution 1M de carbonate d'ammonium est
5 ensuite ajouté goutte à goutte et le mélange est autoclavé sous pression autogène à 120 °C pendant 12 h. Le précipité est ensuite séché à l'étuve pendant au minimum une nuit à 80°C, puis mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% et malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,6 mm. Les extrudés sont ensuite séchés
10 pendant une nuit à 120°C, puis calcines à 540°C pendant 2 heures sous air sec.

Le support présente un volume de reprise en eau de 0,79 mL/g. Sur ce support d'alumine, on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (2,7 g, MoO₃ >99,5%, Merck™) et d'hydroxyde de cobalt (0,69 g (Co(OH)₂ 95%, Merck™), 1,08 g d'une solution aqueuse
15 d'acide phosphorique à 85% poids dans l'eau (Merck™) dans 7,2 mL d'eau distillée. Après imprégnation à sec de 10 grammes de support, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 24 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 90°C pendant 16 heures. Le catalyseur est ensuite calciné sous air à 450°C pendant 4 heures. Le catalyseur calciné ainsi obtenu est noté B. La composition finale en métaux du
20 catalyseur exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante : MoO₃ = 19,5 +/- 0,2 % poids, CoO = 3,8 +/- 0,1 % poids et P₂O₅ = 4,8 +/- 0,1 % poids.

Le catalyseur B selon l'invention présente une distribution de taille de pores bimodale avec un premier diamètre médian mésoporeux égal à 3,7 nm et un second diamètre médian
25 mésoporeux 7,0 nm (Fig. 1).

Exemple 3 – Préparation d'un catalyseur C (comparatif)

Le catalyseur C est préparé par comalaxage de 100 g d'hydroxyde d'aluminium, 13,5 g de nitrate de cobalt hexahydraté, 21,3 g d'heptamolybdate d'ammonium, 7,1 g d'acide phosphorique, 1,5 g de nitrate de calcium et la quantité adéquate d'acide nitrique à 66% afin
30 d'obtenir une pâte extrudable. La pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des

orifices cylindriques de diamètre égal à 1,6 mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C, puis calcines à 450°C pendant 4 heures sous air sec.

Le catalyseur calciné ainsi obtenu est noté C. La composition finale en métaux du catalyseur exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids du catalyseur sec est alors la suivante :

5 MoO₃ = 19,5 +/- 0,2 % poids, CoO = 3,8 +/- 0,1 % poids et P₂O₅ = 4,8 +/- 0,1 % poids.

Le catalyseur C présente une distribution de taille de pores bimodale avec un premier diamètre médian mésoporeux égal à 3,3 nm et un second diamètre médian mésoporeux 13,4 nm.

Exemple 4 – Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs A, B et C

10 Une charge modèle représentative d'une essence de craquage catalytique contenant 10% poids de 2,3-diméthylbut-2-ène et 0,33% poids de 3-méthylthiophène (soit 1000 ppm pds de soufre dans la charge) est utilisée pour l'évaluation des performances catalytiques des différents catalyseurs. Le solvant utilisé est l'heptane.

La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est opérée dans un réacteur à lit fixe traversé sous
15 une pression totale de 1,5 MPa, à 210°C, à VVH = 6 h⁻¹ (VVH = débit volumique de charge/volume de catalyseur), et un rapport volumique H₂/charge de 300 NL/L, en présence de 4 mL de catalyseur. Au préalable à la réaction d'HDS, le catalyseur est sulfuré in-situ à 350°C pendant 2 heures sous un flux d'hydrogène contenant 15% mol d'H₂S à pression atmosphérique.

20 Chacun des catalyseurs est placé successivement dans ledit réacteur. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse de façon à observer la disparition des réactifs et la formation des produits.

Les performances catalytiques des catalyseurs sont évaluées en termes d'activité catalytique et de la sélectivité. L'activité en hydrodésulfuration (HDS) est exprimée à partir de la
25 constante de vitesse pour la réaction d'HDS du 3-méthylthiophène (kHDS), normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport au composé soufré. L'activité en hydrogénation des oléfines (HydO) est exprimée à partir de la constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation du 2,3-diméthylbut-2-ène, normalisée par le volume de catalyseur introduit et en supposant une cinétique d'ordre 1 par rapport à
30 l'oléfine.

La sélectivité du catalyseur est exprimée par le rapport normalisé des constantes de vitesse k_{HDS}/k_{HydO} . Le rapport k_{HDS}/k_{HydO} sera d'autant plus élevé que le catalyseur sera plus sélectif. Les valeurs obtenues sont normalisées en prenant le catalyseur A comme référence (activité HDS relative et sélectivité relative égale à 100). Les performances sont donc

5 l'activité HDS relative et la sélectivité relative.

Table 1

Catalyseurs	Activité HDS relative	Sélectivité relative
A (comparatif)	100	100
C (comparatif)	108	121
B (selon l'invention)	117	134

Le catalyseur B présente une activité supérieure et une sélectivité améliorée en hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation des oléfines par rapport aux catalyseurs comparatifs A et C.

Cette amélioration de sélectivité des catalyseurs est particulièrement intéressante dans le cas d'une mise en œuvre dans un procédé d'hydrodésulfuration d'essence contenant des oléfines pour lequel on cherche à limiter autant que possible la perte d'octane due à l'hydrogénation des oléfines.

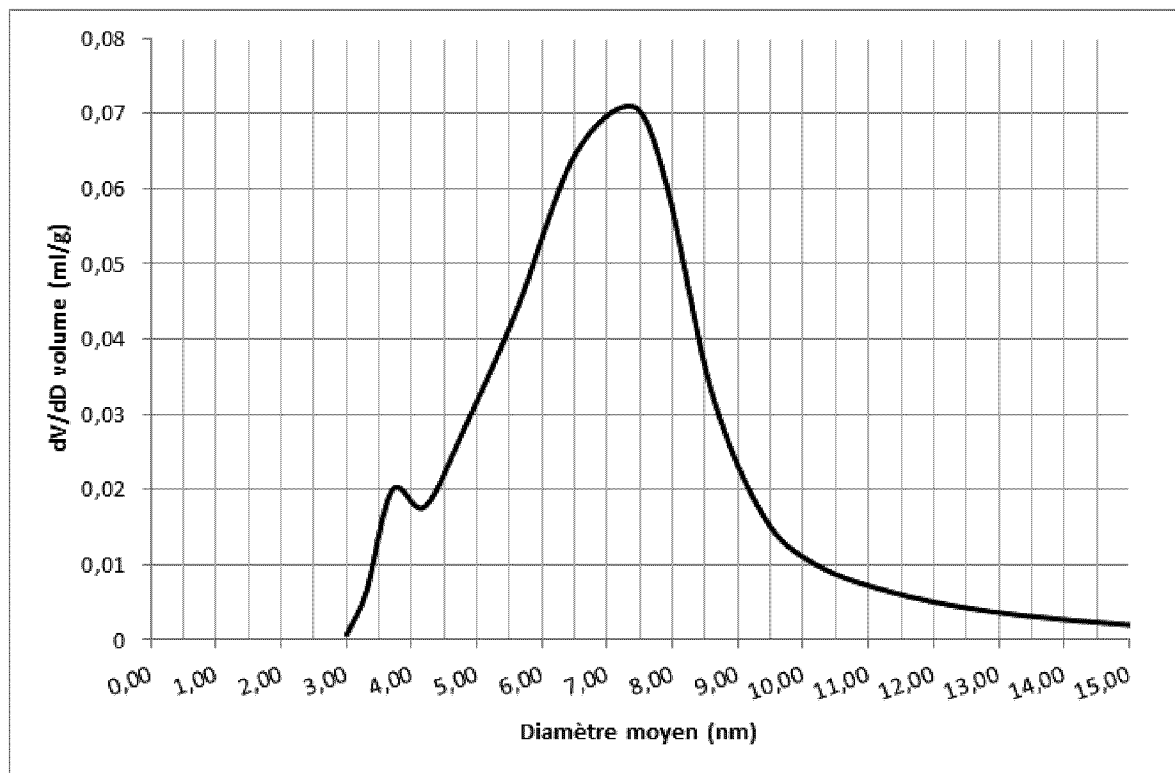
REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines dans lequel on met en contact ladite coupe essence, de l'hydrogène et un catalyseur, ledit procédé étant effectué à une température comprise entre 200 et 400°C, une
5 pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, une vitesse volumique horaire, définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, et un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 1200 NL/L, ledit catalyseur comprend un support d'oxyde et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, ledit catalyseur étant caractérisé par une
10 structure poreuse au moins bimodale avec un premier diamètre médian mésoporeux compris entre 2 et 4 nm et un second diamètre médian mésoporeux compris entre 5 et 12 nm.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel dans ledit catalyseur le volume représenté par les pores ayant un diamètre compris entre 2 nm et 4 nm représente entre 0,5 et 20% du volume poreux total.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans ledit catalyseur le volume représenté par les pores ayant un diamètre compris entre 5 nm et 12 nm représente entre 50% et 99,5% du volume poreux total.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans ledit catalyseur le volume représenté par les pores ayant un diamètre supérieur à 50 nm est inférieur à 10% du
20 volume poreux total.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le second diamètre médian mésoporeux dudit catalyseur est compris entre 6 et 10 nm.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans ledit catalyseur le volume poreux total est compris entre 0,2 et 0,5 mL/g.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la surface spécifique dudit catalyseur est comprise entre 20 et 200 m²/g.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit catalyseur a une teneur en métal du groupe VIB comprise entre 5 et 40 % poids, exprimée en oxyde de métal du groupe VIB, par rapport au poids total du catalyseur et une teneur en métal du groupe VIII comprise entre 1 et 10 % poids, exprimée en oxyde de métal du groupe VIII, par rapport au poids total du catalyseur.
9. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,8.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend en outre du phosphore à une teneur comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total du catalyseur.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend en outre du carbone à une teneur comprise entre 5 et 20 % poids, exprimée en élément carbone, par rapport au poids total du catalyseur.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend en outre du soufre à une teneur comprise entre 1 et 8 % poids, exprimée en élément soufre, par rapport au poids total du catalyseur.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend en outre un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
14. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée, amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé organique est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4 et plus particulièrement le succinate de diméthyle, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le lactate d'éthyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, le 1,5-pentanediol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone, l'acide 4-aminobutanoïque, le glycolate de butyle, le 2-mercaptopropanoate d'éthyle, le 4-oxopentanoate d'éthyle, le maléate de diéthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, le fumarate de diéthyle, l'adipate de diméthyle et le 3-oxoglutarate de diméthyle.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la phase active du catalyseur est constituée de cobalt et de molybdène.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'essence est une essence de craquage catalytique.

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/082171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 45/08(2006.01)i; **B01J 23/84**(2006.01)i; **B01J 23/882**(2006.01)i; **B01J 23/883**(2006.01)i; **B01J 35/10**(2006.01)i;
B01J 37/03(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G; B01J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU XINMEI ET AL. "Facile route to prepare bimodal mesoporous [gamma]-Al ₂ O ₃ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst" , AMSTERDAM, NL, Vol. 121-122, 01 June 2012 (2012-06-01), pages 50-56, APPLIED CATALYSIS B. ENVIRONMENTAL, Retrieved from the Internet: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312001270/pdf?md5=814beddda4ee852a1388341899183ecc&pid=1-s2.0-S0926337312001270-main.pdf DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.03.024 ISSN: 0926-3373, XP055826208 abstract page 50 - page 51; figure 3B; table 1	1-17
X	LI XIANG ET AL. "Bimodal mesoporous [gamma]-Al ₂ O ₃ : A promising support for CoMo-based catalyst in hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT" <i>MATERIALS LETTERS</i> , AMSTERDAM, NL, Vol. 65, No. 12, 01 June 2011 (2011-06-01), pages 1765-1767 DOI: 10.1016/j.matlet.2011.03.037 ISSN: 0167-577X, XP055826211 page 1765 - page 1766	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

12 January 2022

Date of mailing of the international search report

20 January 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Van der Poel, Wim

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/082171

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VAN HAANDEL L ET AL. "The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co)Mo/Al ₂ O ₃ hydrodesulfurization catalysts" <i>JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US</i> , Vol. 351, 09 May 2017 (2017-05-09), pages 95-106 DOI: 10.1016/J.JCAT.2017.04.012 ISSN: 0021-9517, XP085052862 abstract	1,13-15
A	BUI NGOC-QUYNH ET AL. "Activation of regenerated CoMo/Al ₂ O ₃ hydrotreating catalysts by organic additives - The particular case of maleic acid" <i>APPLIED CATALYSIS A: GENERAL</i> , Vol. 572, 11 January 2019 (2019-01-11), pages 185-196 DOI: 10.1016/J.APCATA.2019.01.006 ISSN: 0926-860X, XP085586098	1,13-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2021/082171

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C10G45/08 B01J23/84 B01J23/882 B01J23/883 B01J35/10
B01J37/03

ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

C10G B01J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	LIU XINMEI ET AL: "Facile route to prepare bimodal mesoporous [gamma]-Al₂O₃ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst", APPLIED CATALYSIS B. ENVIRONMENTAL, vol. 121-122, 1 juin 2012 (2012-06-01), pages 50-56, XP055826208, AMSTERDAM, NL, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.03.024 Extrait de l'Internet: URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312001270/pdf?md5=814beddda4ee852a1388341899183ecc&pid=1-s2.0-S0926337312001270-main.pdf abrégé page 50 - page 51; figure 3B; tableau 1 -/--	1-17



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 janvier 2022

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/01/2022

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel, Wim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	----- LI XIANG ET AL: "Bimodal mesoporous [gamma]-Al₂O₃: A promising support for CoMo-based catalyst in hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT", MATERIALS LETTERS, vol. 65, no. 12, 1 juin 2011 (2011-06-01), pages 1765-1767, XP055826211, AMSTERDAM, NL ISSN: 0167-577X, DOI: 10.1016/j.matlet.2011.03.037 page 1765 - page 1766 -----	1-17
A	VAN HAANDEL L ET AL: "The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co)Mo/Al₂O₃hydrodesulfurization catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 351, 9 mai 2017 (2017-05-09), pages 95-106, XP085052862, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2017.04.012 abrégé -----	1,13-15
A	BUI NGOC-QUYNH ET AL: "Activation of regenerated CoMo/Al₂O₃hydrotreating catalysts by organic additives - The particular case of maleic acid", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 572, 11 janvier 2019 (2019-01-11), pages 185-196, XP085586098, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2019.01.006 -----	1,13-15