

(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
20 avril 2006 (20.04.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/040427 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 27/051 (2006.01) **C10G 45/08** (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01) **B01J 37/03** (2006.01)

(74) Mandataires : **COLOMBET, Alain** etc.; Cabinet
LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
CEDEX 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002362

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
22 septembre 2005 (22.09.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0410669 8 octobre 2004 (08.10.2004) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US)
: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3, rue Michel
Ange, F-75016 PARIS (FR). **UNIVERSITE CLAUDE
BERNARD LYON 1** [FR/FR]; 43, Bld. du 11 Novembre
1918, F-69622 VILLEURBANNE CEDEX (FR).

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
AFANASIEV, Pavel [FR/FR]; 35 rue P. Gay, F-69150
DECINES (FR). **GENUIT, Daisy** [FR/FR]; 1 rue de
Bourgogne - Entrée 4, F-42300 ROANNE (FR). **VRI-
NAT, Michel** [FR/FR]; 21 chemin du charroi, F-69300
CALUIRE ET CUIRE (FR). **PIERRE, Alain** [FR/FR];
205 allée des Ecureuils, F-69270 ROCHETAILLEE SUR
SAONE (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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

(54) Title: HYDROTREATING CATALYSTS FOR PETROLEUM PRODUCTS

(54) Titre : CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT DE PRODUITS PETROLIERS

(57) Abstract: invention concerns a method for preparing a catalyst based on a sulphide of a metal M selected among Mo and W, promoted by a metal promoter element P selected among Fe, Co and Ni, including the following steps: (A) reacting the metal M in the form of anions $M_2S_{12}^{2-}$ with metal cations of the element P, so as to form a precipitate, said precipitating reaction being performed in an aqueous medium in the presence of organic compounds soluble in said aqueous medium; and (B) heat treating the resulting precipitate, comprising at least part of the organic compounds of step (A). The invention also concerns the catalysts obtained by said method, as well as their uses, in particular for hydrotreating of petroleum products, and in particular for their hydrodesulphuration and/or their hydrogenation.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur à base d'un sulfure d'un métal M choisi parmi Mo et W, promu par un élément métallique promoteur P choisi parmi Fe, Co et Ni, comprenant les étapes consistant à : (A) faire réagir le métal M sous forme d'anions $M_2S_{12}^{2-}$ avec des cations métalliques de l'élément promoteur P, de façon à former un précipité, cette réaction de précipitation étant réalisée dans un milieu aqueux et en présence de composés organiques solubles dans ledit milieu aqueux ; et (B) traiter thermiquement le précipité obtenu, comprenant au moins une partie des composés organiques de l'étape (A). L'invention concerne également les catalyseurs obtenus selon ce procédé, ainsi que leurs utilisations, en particulier pour l'hydrotraitement de produits pétroliers, et notamment pour leur hydrodésulfuration et/ou leur hydrogénation.

WO 2006/040427 A1

Catalyseurs d'hydrotraitement de produits pétroliers

La présente invention a trait à un procédé de préparation de catalyseurs adaptés à l'hydrotraitement de produits pétroliers, en particulier pour assurer leur hydrodésulfuration et/ou leur hydrogénation. L'invention
5 concerne également les catalyseurs obtenus selon ce procédé, ainsi que leur utilisation dans des procédés d'hydrotraitement.

Au cours de leur processus de raffinage, les produits de l'industrie pétrolière sont généralement soumis à des étapes d'hydrotraitement. Ces étapes consistent à traiter des charges pétrolières en présence d'hydrogène
10 et d'un catalyseur d'hydrotraitement. Pour plus de détails à ce sujet, on pourra notamment se reporter à l'ouvrage *Catalytic Hydrotreating* (H. Topsøe, Wiley & Sons, 1996).

L'hydrotraitement catalytique permet notamment d'éliminer certains hétéroatomes dans des coupes pétrolières. Cette application spécifique
15 (hydrorafinage) est en particulier utilisée pour réduire la teneur en soufre dans des produits pétroliers. On parle alors d'hydrodésulfuration (HDS).

L'hydrodésulfuration a de nombreuses applications industrielles. Elle permet en particulier de réduire la teneur en soufre dans des carburants (essences et gazoles, en particulier), notamment pour réduire l'émission de
20 gaz polluants par les automobiles et prévenir l'empoisonnement des pots catalytiques. De façon plus générale, les procédés d'hydrodésulfuration sont également utilisés pour éliminer les composés soufrés dans des coupes pétrolières utilisées comme matières premières dans l'industrie, où la présence de soufre est généralement indésirable.

En marge de ces applications d'hydrorafinage, les procédés d'hydrotraitement catalytique peuvent être utilisés à d'autres fins, notamment pour réaliser une hydrogénation catalytique de certains produits pétroliers à
25 base de composés insaturés. On parle alors d'hydroconversion catalytique, ou plus simplement d'hydrogénation catalytique.

30 Dans ces différentes applications, il est le plus souvent souhaitable de disposer de catalyseurs présentant des performances catalytiques les plus

élevées possible, notamment de façon à pouvoir conduire les réactions d'hydrotraitement dans des réacteurs de taille raisonnable, et à limiter la quantité d'hydrogène nécessaire pour réaliser un hydrotraitement efficace.

L'amélioration des performances des catalyseurs utilisés en hydrotraitement a notamment un enjeu important dans le domaine de l'hydrodésulfuration, et tout particulièrement en ce qui concerne la réduction de la teneur en composés soufrés dans des produits tels que les essences et gazoles. En effet, compte des exigences environnementales de plus en plus strictes en matière de teneur en produits soufrés dans les carburants, les procédés d'hydrodésulfuration se doivent d'être de plus en plus efficaces.

Dans l'absolu, pour améliorer un procédé d'hydrodésulfuration, on peut certes envisager d'augmenter la taille et/ou le nombre des réacteurs mis en oeuvre, mais cela impose des contraintes technologiques qui se traduisent par une augmentation très importante des coûts du procédé. Une autre solution, consistant à conduire l'hydrotraitement sous une pression d'hydrogène plus élevée, impliquerait quant à elle à une augmentation de la quantité d'hydrogène consommé, avec en outre la mise en place d'unités adaptées à des pressions importantes, ce qui, là encore, implique des coûts élevés.

Par conséquent, les raffineurs se sont tournés vers des solutions plus économiques, qui consistent à améliorer l'efficacité des catalyseurs utilisés. Dans ce cadre, plusieurs solutions ont été proposées.

A ce sujet, il est à souligner que les catalyseurs communément utilisés dans les procédés d'hydrotraitement, et en particulier pour l'hydrodésulfuration, sont des catalyseurs solides comprenant des sulfures métalliques de métaux de transition, comme par exemple MoS_2 ou WS_2 , ces sulfures pouvant être associés à un élément métallique du groupe VIII de la classification périodique, tel que le nickel, le cobalt ou le fer.

Les catalyseurs d'hydrotraitement de ce type les plus classiquement utilisés sont des catalyseurs supportés, qui comprennent une phase catalytique active déposée sur un support de haute surface spécifique, généralement à base d'un oxyde tel que de l'alumine. A titre d'exemples de

catalyseurs, on peut notamment citer les catalyseurs à base de sulfure de cobalt et de molybdène supportés sur de l'alumine ($\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Dans ces catalyseurs supportés, le support ne possède pas en soi une activité catalytique propre. Le rôle de ce support est en fait de "dispenser" la phase catalytique, en maximisant sa surface d'échange avec le milieu à traiter. Les performances catalytiques des catalyseurs supportés peuvent donc être accrues en augmentant la quantité de phase active par rapport au support. Toutefois, dans ce cadre, il est nécessaire de conserver l'état de dispersion de la phase active. Par conséquent, l'augmentation de l'efficacité d'un catalyseur supporté reste toujours limitée par la surface disponible de son support. En pratique, il s'avère que, dans la plupart des cas, les catalyseurs de type supportés présentent des performances qui sont insuffisantes pour satisfaire les exigences actuelles en matière d'hydrotraitement, notamment pour ce qui est de l'hydrodésulfuration.

Pour améliorer l'efficacité des catalyseurs d'hydrotraitement, on a proposé de remplacer les catalyseurs supportés précités par des catalyseurs dits "massiques", à savoir des catalyseurs à teneurs très élevées en phase active (voire essentiellement constitués de phase active), cette phase active présentant, par elle-même, une surface spécifique élevée. Ces catalyseurs, de type non-supportés, possèdent une activité plus importante que des catalyseurs supportés, cependant ils ont, eux aussi, leurs limites.

Ainsi, à titre d'exemple de catalyseurs non supportés, on peut notamment citer les catalyseurs KF 848 et KF 757 STARS, ou, plus récemment, le catalyseur NEBULA d'Akzo Nobel. Ces catalyseurs, notamment décrits par G. Meijburg, dans *"Production of Ultra-low-sulfur Diesel in Hydrocracking with the Latest and Future Generation Catalysts"*, Catalyst Courier N° 46, Akzo Nobel, 2001, présentent certes une forte activité catalytique en hydrodésulfuration, mais ils sont très peu utilisés en pratique, dans la mesure où il s'agit de catalyseurs fragiles (présentant en particulier une faible résistance à l'attrition) et onéreux. De plus, ces catalyseurs présentent un autre inconvénient majeur, à savoir celui de consommer une quantité importante d'hydrogène, en particulier lorsqu'ils sont utilisés en hydrodésulfuration, ce qui accroît encore le coût de leur mise en œuvre.

Un autre exemple de catalyseur non supporté, plus intéressant, est décrit dans le brevet US 6,451,729. Ce catalyseur, constitué de particules dispersées d'un sulfure de type MoS_2 éventuellement associé à du nickel ou du cobalt, est obtenu par une décomposition thermique d'un milieu
5 comprenant un solvant organique, des traces d'eau et du tétrathiomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{MoSO}_4$, et éventuellement des sels de cobalt ou de nickel. Ce catalyseur présente une activité catalytique intéressante, mais qui pourrait encore être améliorée. En particulier, le procédé de US 6,451,729 conduit à des catalyseurs présentant une surface spécifique limitée, qui est
10 bien inférieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

De façon plus générale, compte tenu des exigences croissantes dans le domaine de l'hydrotraitement, et en particulier de l'hydrodésulfuration, il existe un besoin d'améliorer encore les performances des catalyseurs massiques connus de l'état de la technique, pour pouvoir conduire des
15 étapes d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration, avec un rapport efficacité/coût accru.

Un but de la présente invention est de fournir un catalyseur d'hydrotraitement particulièrement efficace, et dont la préparation et la mise en œuvre soient économiquement au moins aussi intéressantes, et de
20 préférence plus avantageuses, que celles des catalyseurs d'hydrotraitement actuellement connus pour ce type d'application.

A cet effet, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur à base d'un sulfure d'un métal M choisi parmi Mo et W, promu par un élément métallique promoteur P
25 choisi parmi Fe, Co et Ni, qui comprend les étapes consistant à :

(A) faire réagir le métal M sous forme d'anions $\text{M}_2\text{S}_{12}^{2-}$ avec des cations métalliques de l'élément promoteur P, de façon à former un précipité, cette réaction de précipitation étant réalisée dans un milieu aqueux et en présence de composés organiques solubles dans ledit milieu
30 aqueux, ces composés organiques comprenant avantageusement des agents tensioactifs ; et

(B) traiter thermiquement le précipité obtenu, comprenant au moins une partie des composés organiques de l'étape (A).

Dans ce procédé, on forme au cours de l'étape (A) un "précurseur du catalyseur", qui est ensuite activé thermiquement dans l'étape (B), pour
5 obtenir finalement le catalyseur.

Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu onéreux, notamment dans la mesure où l'étape (A) est conduite en milieu aqueux. La mise en œuvre d'un tel milieu aqueux est également avantageuse en termes de respect de l'environnement.

10 Le précurseur du catalyseur qui est formé lors de l'étape (A) peut être défini comme un "complexe organique/inorganique". Ce précurseur comprend :

- le précipité obtenu par réaction des anions $M_2S_{12}^{2-}$ et des cations métalliques de l'élément P ; et
- 15 - des composés organiques solubles.

La présence de composés organiques dans le précurseur du catalyseur a plusieurs effets intéressants.

Tout d'abord, les composés organiques sont en grande partie pyrolysés lors de l'étape de traitement thermique (B), ce qui conduit à
20 l'obtention d'un catalyseur présentant une surface spécifique élevée. Dans ce cadre, il est particulièrement avantageux que les composés organiques de l'étape (A) contiennent des agents tensioactifs. En effet, de tels agents assurent un maintien initial des particules du précipité dans un état de dispersion au sein du précurseur, ce qui conduit à des surfaces spécifiques
25 particulièrement élevées.

D'autre part, de façon totalement surprenante, les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence que la présence de composés organiques dans le précurseur a pour effet de promouvoir l'activité catalytique. Ce second effet est particulièrement inattendu. En effet, il est
30 bien connu, dans le cas général, que la présence de composés carbonés

dans un catalyseur activé thermiquement induit le plus souvent à des phénomènes de cokage, qui sont susceptibles de masquer les sites catalytiques, et qui nuisent le plus souvent à l'activité catalytique. Ces effets nuisibles du cokage sont notamment décrits dans l'article "*Deactivation of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodesulfurization of thiophene*", Applied Catalysis, A : General, Volume 251, Issue 1, pp. 85-92 (25 September 2003). Au contraire, dans le procédé de l'invention, il s'avère que la présence de composés organiques non seulement ne nuit pas à l'activité catalytique, mais, bien au contraire, accroît les performances catalytiques.

10 Sans vouloir être lié à une théorie particulière, les travaux des inventeurs semblent permettre d'avancer que ce résultat particulièrement intéressant serait dû, au moins en partie, à la formation d'espèces carbosulfures dans le catalyseur obtenues. Ces espèces carbosulfures comprennent notamment des composés de type PMS_{2-x}C_x (où x peut aller de 0,1 à 2), qui présentent

15 une activité catalytique élevée.

Différentes caractéristiques du procédé vont maintenant être explicitées plus en détails.

Par "catalyseur à base de sulfure du métal M promu par l'élément métallique promoteur P", on entend, au sens de la présente description, un

20 catalyseur solide qui comprend ledit sulfure du métal M promu par l'élément métallique promoteur P (sulfure mixte à base des éléments métalliques M et P, désigné ci-après par "PMS"). Avantageusement, ce catalyseur est majoritairement constitué par ledit sulfure mixte PMS, et il contient de préférence au moins 80% en masse, et avantageusement au moins 90% en

25 masse dudit sulfure mixte PMS. Ainsi, le catalyseur synthétisé selon le procédé de l'invention est typiquement un catalyseur de type "massique", à savoir un catalyseur non supporté, constitué essentiellement par ledit sulfure mixte PMS, où la teneur en ledit sulfure mixte PMS est de préférence d'au moins 90% en masse, et plus préférentiellement d'au moins 93% en masse.

30 Le plus souvent, le sulfure mixte PMS du catalyseur synthétisé selon les étapes (A) et (B) comprend les éléments M et P à titre d'uniques constituants métalliques, c'est-à-dire qu'il ne contient pas d'autres éléments

métalliques que le molybdène (Mo), le tungstène (W), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni).

Néanmoins, selon un mode de réalisation particulier, le sulfure mixte PMS peut comprendre en outre des cations dopants, notamment des cations
5 d'aluminium, de silicium ou de zirconium, le cas échéant de préférence à raison de moins de 15%, et plus avantageusement moins de 10% (par exemple 1 à 10%) en masse, par rapport à la masse totale du catalyseur.

Dans la plupart des cas, le catalyseur contient un sulfure mixte PMS à base d'un unique élément métallique M (soit le molybdène, soit le
10 tungstène), cet élément métallique M étant avantageusement le molybdène. De même, la présence de plusieurs éléments promoteur parmi Fe, Co et Ni peut se révéler avantageuse pour certaines applications, mais, le plus souvent, le sulfure mixte PMS du catalyseur synthétisé contient un unique élément promoteur P, qui est avantageusement Co ou Ni. Ainsi, typiquement,
15 le sulfure mixte du catalyseur est un sulfure de type NiMoS (sulfure de molybdène promu par du nickel) ou CoMoS (sulfure de molybdène promu par du cobalt).

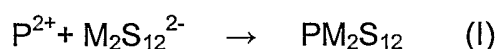
Néanmoins, selon un mode de réalisation particulier, le sulfure mixte PMS du catalyseur peut comprendre un mélange de Mo et W à titre de métal
20 M, et/ou un mélange de deux ou trois des éléments Fe, Co et Ni à titre d'élément promoteur P. Des catalyseurs intéressants dans ce cadre sont par exemple les catalyseurs de type FeCoMoS (sulfure de molybdène promu par du nickel et du fer) ou FeNiMoS (sulfure de molybdène promu par du cobalt et du fer).

25 Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le métal M du catalyseur synthétisé est le molybdène (Mo), le sulfure du catalyseur étant alors un sulfure mixte de type PMoS. Dans ce cas, le molybdène est mis en œuvre sous forme d'anions thiodimolybdates $\text{Mo}_2\text{S}_{12}^{2-}$ dans l'étape (A).

Le procédé de l'invention se révèle néanmoins également adapté à la
30 synthèse de catalyseurs où M est le tungstène (W), ou bien un mélange de tungstène et de molybdène. Dans ce cas, le tungstène est mis en œuvre sous forme d'anions thoditungstates $\text{W}_2\text{S}_{12}^{2-}$ dans l'étape (A), ces anions

étant utilisés seuls (cas de la synthèse de catalyseurs à base de sulfure de type PWS) ou en association avec des anions thiodimolybdates $\text{Mo}_2\text{S}_{12}^{2-}$ (pour la synthèse de catalyseurs à base de sulfure de type PMoWS).

En ce qui concerne les cations métalliques de l'élément promoteur P qui sont mis en œuvre dans l'étape (A), il s'agit de préférence de cations divalents P^{2+} , choisis parmi Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} , susceptibles de réagir avec les anions $\text{M}_2\text{S}_{12}^{2-}$ selon la réaction bilan globale (I) suivante :



Néanmoins, selon un mode de réalisation envisageable, les cations métalliques de l'élément promoteur P peuvent également comprendre des cations trivalents, tels que, par exemple, des cations Fe^{3+} .

Dans l'étape (A), le ratio molaire P/M (quantité de l'élément P introduit dans le milieu, rapporté à la quantité de l'élément M introduit dans le milieu) est de préférence compris entre 0,3 et 5, ce rapport étant plus préférentiellement compris entre 0,5 et 3. Par ailleurs, en règle générale, il est avantageux que le rapport molaire $\text{P}/(\text{P}+\text{M})$ soit compris entre 0,25 et 0,35, ce rapport $\text{P}/(\text{P}+\text{M})$ étant typiquement de l'ordre de 0,3.

Par ailleurs, le milieu de l'étape (A) est un milieu solvant mixte aqueux. Par "milieu aqueux" on entend désigner un milieu qui contient de l'eau à titre de solvant, avantageusement en association avec des co-solvants organiques hydrosolubles. Lorsque des co-solvants sont utilisés dans le milieu de l'étape (A), le rapport massique co-solvant/eau est de préférence compris entre 0,1 : 1 et 2 : 1, et de préférence entre 0,5:1 et 1,5:1, ce rapport étant typiquement de l'ordre de 1:1.

Le cas échéant, les cosolvants présents dans le milieu de l'étape (A) sont avantageusement choisis parmi les diols, tels que l'éthylène glycol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, ou le diéthylène glycol $(\text{HO})-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$. D'autres cosolvants intéressants sont également envisageables, comme le glycérol, ou bien encore le propanol.

Une caractéristique importante du procédé est la présence de composés organiques dans le milieu de l'étape (A), susceptibles de former le complexe organique/inorganique précurseur du catalyseur. Dans ce cadre, le milieu de l'étape (A) contient avantageusement les cosolvants organiques précités. Par ailleurs, selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le milieu de l'étape (A) contient des agents tensioactifs. Ces agents tensioactifs présentent en particulier l'avantage de maintenir les particules du complexe précurseur dans un état de dispersion adapté à l'obtention d'un catalyseur de haute surface spécifique.

Ces agents tensioactifs sont de préférence des agents tensioactifs non ioniques, et avantageusement de agents tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, comme par exemple le Tergitol NPX ou encore les octylphénol-polyéthylèneglycol tels que le Triton X-100 ou le Triton X-114, seuls ou en association. L'association de Tergitol NPX et de Triton X-100 est en particulier intéressante.

Quelle que soit la nature du tensioactif utilisé, il est préférable que la teneur en agent tensioactif dans le milieu de l'étape (A) soit comprise entre 0,5 et 25% en masse par rapport à la masse totale du milieu réactionnel. Notamment pour assurer un effet de dispersion satisfaisant au sein du complexe précurseur organique/inorganique, il est le plus souvent préférable que cette teneur soit au moins égale à 1%, par exemple supérieure à 2% en masse. Néanmoins, dans le cas général, il n'est pas nécessaire que cette teneur dépasse 20% en masse. Ainsi, elle peut typiquement être comprise entre 2% et 18% en masse, par exemple entre 5% et 15% en masse.

Dans l'étape (A), la réaction de précipitation des anions $M_2S_{12}^{2-}$ avec les cations de l'élément P peut être effectuée par simple mise en contact de ces ions, en général en additionnant une solution contenant les cations de l'élément P à une solution contenant les anions $M_2S_{12}^{2-}$. Avantageusement, la réaction de précipitation est réalisée de façon à former une suspension colloïdale à l'issue de l'étape (A), ce qui est notamment atteint par l'emploi d'agents tensioactifs, et tout particulièrement lorsqu'on utilise les agents tensioactifs non ioniques cités plus haut dans la présente description, en particulier le Tergitol NPX, le Triton X-100 et/ou le Triton X-114.

Dans certains cas, il peut être avantageux de conduire la réaction de précipitation de l'étape (A) en présence d'un agent de coagulation, notamment pour augmenter la cinétique de la précipitation. Le cas échéant, l'agent de coagulation utilisé peut par exemple être un électrolyte tel qu'un sel d'ammonium, avantageusement le nitrate d'ammonium, ou bien encore l'acétate d'ammonium.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, la précipitation de l'étape (A) est effectuée en mettant en contact :

- une solution (S1) comprenant les anions $M_2S_{12}^{2-}$ dissous dans un milieu aqueux comprenant de l'eau, un co-solvant (avantageusement du type précité) et un agent tensioactif (avantageusement du type précité) ; et
- une solution (S2) comprenant des cations métalliques de l'élément promoteur P dissous en milieu aqueux.

De préférence, cette mise en contact des solutions est effectuée en ajoutant progressivement la solution (S2) à la solution (S1), de préférence sous agitation.

La solution (S1) mise en œuvre dans ce cadre est de préférence obtenue en dissolvant les anions $M_2S_{12}^{2-}$ sous forme de sels d'ammonium (thiodimolybdate d'ammonium et/ou thioditungstate d'ammonium) dans un mélange comprenant de l'eau et le co-solvant, puis en ajoutant à ce milieu une solution des tensioactifs dissous dans de l'eau. Cette solution S1 peut en outre comprendre des agents de coagulation du type précité, notamment du nitrate d'ammonium.

Quel que soit son mode de préparation, la solution (S1) a, le plus souvent un ratio massique eau/co-solvant compris entre 0,1:1 et 2:1, par exemple entre 0,5:1 et 1,5:1, ce rapport étant typiquement de l'ordre de 1:1.

Par ailleurs, dans la solution (S1), la concentration en anions $M_2S_{12}^{2-}$ est comprise entre 0,01 et 0,05 moles par litre, et de préférence entre 0,02 et 0,04 moles par litre.

La concentration en agents tensioactifs dans la solution (S1) est

quant à elle avantageusement comprise entre 1% et 20% en masse par rapport à la masse totale de la solution, et elle est typiquement comprise entre 5 et 15% en masse.

La solution (S2) est en règle générale, une solution aqueuse d'un ou
5 plusieurs sels choisis parmi les chlorures, nitrates, acétylacétonates de fer, cobalt et nickel, les acétylacétonates, de nature organique, étant le plus souvent préférés. Lorsque l'élément P est le cobalt, la solution est avantageusement une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoAcAc (acétylacétonate de cobalt) ou CoCl_2 . Lorsque l'élément P est le nickel, la solution est
10 avantageusement une solution de NiAcAc (acétylacétonate de nickel) ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

La solution (S2) a de préférence une concentration en cations de l'élément P comprise entre 0,01 et 1 mole par litre, plus avantageusement entre 0,05 et 0,5 mole par litre.

15 En règle générale, préalablement au traitement thermique de l'étape (B), le complexe organique/inorganique est collecté, le plus souvent par filtration du milieu de l'étape (A), de façon à éliminer la majeure partie de l'eau et des éventuels cosolvant. Dans cette étape de filtration, il est important que les composés organiques présents dans le solide collecté ne
20 soit pas entraînés dans le filtrat. A cet effet, le plus souvent, le solide collecté n'est pas lavé à l'issue de la filtration. Le complexe organique/inorganique collecté se présente sous la forme d'un solide finement divisé à base de PM_2S_{12} , comprenant des composés organiques.

Le traitement thermique de l'étape (B) est le plus souvent réalisé
25 sous un flux gazeux, à une température comprise entre 100 à 600°C, et de préférence entre 200 et 550°C. Notamment pour diminuer le temps de réaction, il est toutefois le plus souvent avantageux que cette température soit d'au moins 250° C, et de préférence d'au moins 300° C. Par ailleurs, des propriétés catalytiques particulièrement intéressantes sont obtenues pour des
30 températures inférieures à 450° C. Ainsi, le traitement thermique de l'étape (B) est avantageusement conduit entre 300 et 450° C, par exemple entre 320

et 430° C, et typiquement à une température de l'ordre de 400° C. Le flux gazeux mis en œuvre dans ce cadre est de préférence un flux d'un mélange gazeux H_2/H_2S , un flux d'hydrogène ou un flux d'un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon. Selon un mode particulièrement avantageux, le flux gazeux mis en œuvre est un flux d'un mélange H_2/H_2S , où le ratio volumique H_2S/H_2 est de préférence compris entre 1:100 et 100:1, typiquement entre 1:100 et 20:100, par exemple entre 1:100 et 10:100.

Selon un autre mode de réalisation envisageable, l'étape (B) peut être conduite en phase liquide, dans un milieu liquide comprenant avantageusement un composé organique sulfuré, tel que le DMDS (diméthyl disulfure) ou un autre sulfure organique aliphatique liquide, et à une température comprise entre 200 et 500° C. Ce mode de réalisation particulier présente, entre autres, l'avantage de nécessiter un chauffage moins important qu'un traitement thermique sous flux gazeux, ce qui le rend particulièrement adapté à une exploitation à l'échelle industrielle.

Quel que soit son mode de réalisation, on obtient, à l'issue de l'étape (B), un catalyseur solide adapté à la catalyse de réaction d'hydrotraitement de produits pétroliers en présence d'hydrogène.

Selon un autre aspect particulier, la présente invention a également pour objet les catalyseurs ainsi obtenus.

Les catalyseurs à base d'un sulfure d'un métal M choisi parmi Mo et W, promu par au moins un élément métallique promoteur P choisi parmi Fe, Co et Ni, qui sont susceptibles d'être obtenus selon les étapes (A) et (B) précitées sont des catalyseurs solides à base d'un sulfure mixte du métal M et de l'élément P. Ces catalyseurs contiennent en général des espèces PM_2S_{12} , ainsi que, avantageusement, des espèces carbosulfures de type $PMS_{2-x}C_x$ (où x peut aller de 0,1 à 2). Sans vouloir être liés à une théorie particulière, les travaux des inventeurs permettent d'avancer que ces espèces $PMS_{2-x}C_x$ sont des espèces catalytiques particulièrement actives.

En règle générale, les catalyseurs obtenus selon les étapes (A) et (B) possèdent une surface spécifique très élevée, le plus souvent supérieure à

100 m²/g, typiquement entre 130 et 150 m²/g, cette surface spécifique pouvant atteindre des valeurs d'au moins 200 m²/g. La surface spécifique à laquelle il est fait référence ici est la surface spécifique BET, telle que déterminée par adsorption d'azote à basse température, selon la méthode
5 usuelle de Brunauer-Emmet-Teller.

De préférence, dans les catalyseurs de l'invention, le métal M est le molybdène. Ainsi, le catalyseur est de préférence :

- un catalyseur à base de sulfure de type CoMoS, à savoir un sulfure de molybdène promu par du cobalt Co à titre d'élément métallique promoteur
10 P ; ou

- un catalyseur à base de sulfure de type NiMoS, à savoir un sulfure de molybdène promu par du cobalt Ni à titre d'élément métallique promoteur P.

Notamment compte tenu de leur haute surface spécifique et de
15 l'activité catalytique importante des espèces qu'elles contiennent (en particulier les espèces de type carbosulfures), les catalyseurs obtenus selon les étapes (A) et (B) ont des performances catalytique très élevées dans les procédés d'hydrotraitement, et notamment dans des processus d'hydrodésulfuration ou hydrogénation.

20 Cette utilisation des catalyseurs obtenus selon les étapes (A) et (B) constitue, selon encore un autre aspect, un autre objet de la présente invention.

Dans ce cadre, l'invention a notamment pour objet l'utilisation des catalyseurs susceptibles d'être obtenus selon les étapes (A) et (B) pour
25 catalyser une réaction d'hydrotraitement, et notamment une réaction d'hydrotraitement d'un produit pétrolier, pour réaliser son hydrotage (hydrodésulfuration en particulier) et/ou son hydroconversion (hydrogénation catalytique par exemple).

Dans ce cadre, la demande a plus spécifiquement pour objet les
30 procédés d'hydrodésulfuration comprenant une étape consistant à traiter un milieu contenant des composés soufrés, en particulier un produit pétrolier tel

qu'un carburant (essence, gazole) par de l'hydrogène en présence d'un catalyseur susceptibles d'être obtenus selon les étapes (A) et (B).

Ces procédés d'hydrodésulfuration sont généralement conduit sous une pression d'hydrogène comprise entre 1 bar et 120 bars (10^5 Pa à $12 \cdot 10^7$ Pa), cette pression étant avantageusement au moins égale à 20 bars ($2 \cdot 10^6$ Pa). Néanmoins, compte tenu des très bonnes performances du catalyseur de l'invention, on peut en général travailler à des pressions inférieures ou égales à 50 bars ($5 \cdot 10^6$ Pa), en obtenant une hydrodésulfuration efficace, et, le plus souvent, le procédé d'hydrodésulfuration peut être conduit sous une pression d'hydrogène inférieure à 40 bars ($4 \cdot 10^6$ Pa), voire à des pressions de l'ordre de 30 bars ($3 \cdot 10^6$ Pa).

Par ailleurs, les procédés d'hydrodésulfuration mettant en œuvre un catalyseur susceptibles d'être obtenus selon les étapes (A) et (B) sont généralement conduites à des températures comprises entre 300 et 400°C. Là encore, du fait des bonnes performances du catalyseur, on peut en général obtenir d'excellents résultats même à des températures inférieures ou égales à 350°C, par exemple à des températures de l'ordre de 320°C. Le procédé reste toutefois intéressant, à des températures plus faibles, par exemple à des températures de l'ordre de 300° C.

20

Différentes caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront encore des exemples illustratifs ci-après.

EXEMPLES

Exemple 1

5 Préparation d'un catalyseur de type NiMoS

▪ Formation du précipité

On a préparé une solution de 2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 50 ml d'éthylèneglycol. Cette solution a été introduite dans un mélange de 100 ml
10 d'eau permutée et de 100 ml d'éthylèneglycol comprenant en outre 30 ml de Tergitol NPX et de Triton X-114.

Au milieu ainsi obtenu, on a ajouté 50 ml d'une solution aqueuse de nitrate de nickel à 20 g/l, ce par quoi on a obtenu la formation d'un précipité sous la
15 forme d'une suspension noire.

Le précipité obtenu a été séparé du milieu solvant par centrifugation. Le solide obtenu a ensuite été lavé par de l'eau permutée, puis a été séché dans une étuve sous vide à une température de 80° C pendant 12 h.

20 Le solide obtenu a été conservé sous argon.

▪ Activation thermique

On a traité le solide obtenu sous un flux gazeux d'un mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, avec une teneur de 15% en H_2S , pendant 4 h à une température de 400° C, ce par
25 quoi on a obtenu un catalyseur de type NiMoS selon l'invention.

Le catalyseur obtenu a été conservé sous argon.

Exemple 2

30 Préparation d'un catalyseur de type CoMoS

▪ Formation du précipité

On a préparé une solution de 2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 50 ml d'éthylèneglycol. Cette solution a été introduite dans un mélange de 100 ml

d'eau permutée et de 100 ml d'éthylèneglycol comprenant en outre 30 ml de Tergitol NPX et de Triton X-114.

5 Au milieu ainsi obtenu, on a ajouté 50 ml d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt à 20 g/l, ce par quoi on a obtenu la formation d'un précipité sous la forme d'une suspension. Ce précipité a été séparé du milieu solvant par centrifugation.

10 Le solide obtenu a ensuite été lavé par de l'eau permutée, puis a été séché dans une étuve sous vide à une température de 80° C pendant 12 h. Le solide obtenu a été conservé sous argon.

▪ Activation thermique

15 On a ensuite traité le solide obtenu sous un flux gazeux d'un mélange H₂S/H₂ avec une teneur en H₂S de 15% pendant 4 h à une température de 400° C, ce par quoi on a obtenu un catalyseur de type CoMoS selon l'invention.

Le catalyseur obtenu a été conservé sous argon.

20 Exemple 3

Activité catalytique des catalyseurs des exemples 1 et 2

25 Les catalyseurs des exemples 1 et 2 ont été utilisés pour réaliser l'hydrodésulfuration de différents composés soufrés, à différentes températures, tel que reporté dans le tableau I ci-dessous.

A titre de comparaison, certaines de ces réactions d'hydrodésulfuration ont été conduites dans les mêmes conditions, mais avec des catalyseurs de l'état de la technique (sulfures de molybdène promus par Ni ou Co, commercialisés
30 par la société Procatalyse respectivement sous les noms de HR346 et HR306).

Dans tous les cas, la réaction d'hydrodésulfuration a été conduite sous une pression d'hydrogène de 30 bars ($3 \cdot 10^6$ Pa), en utilisant une masse de 0,5 g

de catalyseur, avec un débit massique de réactifs de 10 g/h en présence de 1 à 5% d'H₂S dans la phase gazeuse à différentes températures reportées dans le Tableau I ci-après.

- 5 Dans chaque cas, la vitesse de la réaction a été déterminée après 16 h de réaction. La vitesse de réaction est alors stabilisée (état pseudo stationnaire).

La vitesse de réaction a été calculée à partir du taux de conversion du composé soufré (DDBT ou thiophène, selon le cas), déterminé par
10 chromatographie en phase gazeuse).

Les vitesses de réaction sont reportées dans le tableau I ci-après.

Tableau I : réactions déhydrodesulfuration

Catalyseur utilisé	Composé groupé	Température (°C)	Vitesse (10 ⁻⁸ mol/g/s)
Exemple 1	DDBT ^(*)	280	6,2
		300	12,9
NiMos/Al ₂ O ₃ (HR 346)		280	3,4
		300	6,8
Exemple 2		300	19,9
CoMos/ Al ₂ O ₃ (HR 306)		300	3,3
Exemple 1		300	416
		320	668
		340	1068
NiMos/Al ₂ O ₃ (HR 346)		300	238
		320	314
		340	434
Exemple 2		320	314
		340	434
		300	213
		320	390
		340	659
CoMos/Al ₂ O ₃ (HR 306)		300	153
		320	225
		340	329

^(*) DDBT : 4, 6-diméthyl-dibenzothiophène

REVENDICATIONS

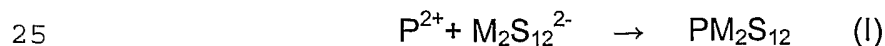
- 5 1. Procédé de préparation d'un catalyseur à base d'un sulfure d'un métal M choisi parmi Mo et W, promu par un élément métallique promoteur P choisi parmi Fe, Co et Ni, comprenant les étapes consistant à :

10 (A) faire réagir le métal M sous forme d'anions $M_2S_{12}^{2-}$ avec des cations métalliques de l'élément promoteur P, de façon à former un précipité, cette réaction de précipitation étant réalisée dans un milieu aqueux et en présence de composés organiques solubles dans ledit milieu aqueux ; et

(B) traiter thermiquement le précipité obtenu, comprenant au moins une partie des composés organiques de l'étape (A).

- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal M est le molybdène, mis en œuvre sous forme d'anions thiodimolybdates $Mo_2S_{12}^{2-}$ dans l'étape (A).

- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, caractérisé en ce que les cations métalliques de l'élément promoteur P mis en œuvre dans l'étape (A) sont des cations divalents P^{2+} , choisis parmi Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} , susceptibles de réagir avec les anions $M_2S_{12}^{2-}$ selon la réaction bilan globale (I) suivante :



4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans l'étape (A), le milieu dans lequel est formé le précipité comprend des agents tensioactifs, de préférence non-ioniques.

- 30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que lesdits agents tensioactifs sont des agents tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés.

6. Procédé selon la revendication 4 ou selon la revendication 5, caractérisé en ce que, dans le milieu de l'étape (A), la teneur en agent tensioactif est de 0,5% à 25% par rapport à la masse totale du milieu réactionnel.
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans l'étape (A), le milieu aqueux dans lequel est formé le précipité comprend un co-solvant, avantageusement un diol tel que l'éthylène glycol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.
- 10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction de précipitation de l'étape (A) est conduite en présence d'un agent de coagulation, de préférence le nitrate d'ammonium ou l'acétate d'ammonium.
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans l'étape (A), la précipitation est effectuée en mettant en contact :
- une solution (S1) comprenant des anion $\text{M}_2\text{S}_{12}^{2-}$ dissous dans un milieu aqueux comprenant de l'eau, un co-solvant et un agent tensioactif ; et
 - 20 - une solution (S2) comprenant des cations métalliques de l'élément promoteur P dissous en milieu aqueux.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, dans l'étape (A), on ajoute progressivement la solution (S2) à la solution (S1).
- 25 11. Procédé selon la revendication 9 ou la revendication 10, caractérisé en ce que, dans la solution (S1), la concentration en anions $\text{M}_2\text{S}_{12}^{2-}$ est comprise entre 0,01 et 0,05 mole par litres.
- 30 12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que, dans la solution (S1), la concentration en agents tensioactifs est comprise entre 1 et 20% en masse par rapport à la masse totale de la solution.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la solution (S2) a une concentration en cations de l'élément P comprise entre 0,01 et 1 mole par litre.
- 5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le traitement thermique de l'étape (B) est réalisé sous un flux gazeux, à une température comprise entre 100 à 600°C, de préférence entre 200 et 550°C.
- 10 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le flux gazeux mis en œuvre est un flux d'un mélange gazeux H_2/H_2S , un flux d'hydrogène ou un flux d'un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon.
- 15 16. Procédé selon la revendication 14 ou selon la revendication 15, caractérisé en ce que le flux gazeux mis en œuvre est un flux d'un mélange H_2/H_2S , où le ratio volumique H_2S/H_2 est compris entre 1:100 et 100:1.
- 20 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'étape (B) est une étape conduite en phase liquide, dans un milieu liquide comprenant un composé organique sulfuré et à une température comprise entre 200° C et 500° C.
- 25 18. Catalyseur à base d'un sulfure d'un métal M choisi parmi Mo et W, promu par au moins un élément métallique promoteur P choisi parmi Fe, Co et Ni, susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- 30 19. Catalyseur selon la revendication 18, caractérisé en qu'il possède une surface spécifique supérieure à 100 m²/g.
20. Catalyseur selon la revendication 18 ou selon la revendication 19, où le métal M est le molybdène.
21. Catalyseur selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un

catalyseur à base de sulfure de type CoMoS, à savoir un sulfure de molybdène promu par du cobalt Co à titre d'élément métallique promoteur P.

5 22. Catalyseur selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un catalyseur à base de sulfure de type NiMoS, à savoir un sulfure de molybdène promu par du cobalt Ni à titre d'élément métallique promoteur P.

10 23. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 18 à 22 pour catalyser une réaction d'hydrotraitement.

24. Utilisation selon la revendication 23, pour l'hydrotraitement d'un produit pétrolier pour réaliser son hydrotage et/ou son hydroconversion.

15 25. Procédé d'hydrodésulfuration comprenant une étape consistant à traiter un milieu contenant des composés soufrés par de l'hydrogène en présence d'un catalyseur tel que défini dans les revendications 18 à 22.

20 26. Procédé selon la revendication 25, où le milieu traité est un carburant, notamment une essence ou un gazole.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/002362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/051 B01J23/88 C10G45/08 B01J37/03

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)

B01J C10G

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

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

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MEIJBURG G.: "Production of Ultralow-sulfur Diesel in Hydrocracking with the Latest and Future Generation Catalysts" CATALYSTS COURIER, vol. 46, 2001, XP002327817 cited in the application the whole document	1-26
A	US 6 783 663 B1 (RILEY KENNETH LLOYD ET AL) 31 August 2004 (2004-08-31) examples	1-26
A	WO 95/29126 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 2 November 1995 (1995-11-02) the whole document	1-26
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

11 January 2006

Date of mailing of the international search report

17/01/2006

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Schoofs, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/002362

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/004153 A (CONOCO INC) 16 January 2003 (2003-01-16) the whole document -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/002362

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6783663	B1	31-08-2004	US 6278030 B1 21-08-2001
			US 6929738 B1 16-08-2005
			US 6582590 B1 24-06-2003
			US 6712955 B1 30-03-2004
			US 6863803 B1 08-03-2005
			US 6620313 B1 16-09-2003
			US 6758963 B1 06-07-2004
WO 9529126	A	02-11-1995	NONE
WO 03004153	A	16-01-2003	US 2003008929 A1 09-01-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/002362

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE B01J27/051 B01J23/88 C10G45/08 B01J37/03		
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) B01J C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MEIJBURG G.: "Production of Ultralow-sulfur Diesel in Hydrocracking with the Latest and Future Generation Catalysts" CATALYSTS COURIER, vol. 46, 2001, XP002327817 cité dans la demande le document en entier -----	1-26
A	US 6 783 663 B1 (RILEY KENNETH LLOYD ET AL) 31 août 2004 (2004-08-31) exemples -----	1-26
A	WO 95/29126 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 2 novembre 1995 (1995-11-02) le document en entier -----	1-26
-/--		
☒ 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 11 janvier 2006		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/01/2006
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schoofs, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/002362

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 03/004153 A (CONOCO INC) 16 janvier 2003 (2003-01-16) le document en entier -----	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/002362

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6783663	B1	31-08-2004	US 6278030 B1	21-08-2001
			US 6929738 B1	16-08-2005
			US 6582590 B1	24-06-2003
			US 6712955 B1	30-03-2004
			US 6863803 B1	08-03-2005
			US 6620313 B1	16-09-2003
			US 6758963 B1	06-07-2004
WO 9529126	A	02-11-1995	AUCUN	
WO 03004153	A	16-01-2003	US 2003008929 A1	09-01-2003