

Q.P.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

05-102564

21. EXPEDIENTE No. .

54. TÍTULO Proceso para el tratamiento de catalizadores de
Hidrotratamiento por un proceso de Ortoftalato y
sulfidación que lo emplea.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL BOIJ 37/20
BOIJ 23/82

71. SOLICITANTE Atopina

DOMICILIO Pezeaux, Francia

74. APODERADO Dilia María Rodríguez D'Alencar

22. BOGOTÁ, D. C., Octubre 7/05

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: ATOFINA Dirección: 4-8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux, Francia Nacionalidad o domicilio: Puteaux, Francia Lugar de constitución: Francia		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. BRUN, Claude; 2. FREMY, Georges; 3. HUMBLLOT, Francis Dirección: 1. Clos Saint Pierre, F-64320 Idron, Francia; 2. Chemin du Coulomme, F-64300 Sauveterre de Bearn, Francia ; 3. 720m Route de Tus, F-64300 Lanneplaa, Francia Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, Franceses		
5) PCT (86)			
Solicitud Internacional No. PCT/FR2004/000768		Fecha: MARZO 26, 2004	
Publicación Internacional No. WO2004/091789 A1		Fecha: OCT. 28, 2004	
6) Título (54) PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO POR UN PROCESO DE ORTOFTALATO Y SULFIDACIÓN QUE LO EMPLEA			
7) Clasificación Internacional: B01J 37/20 B 01J 23/882			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	Si ☒ NO ☐ Francia	Abril 7, 2003	03/04261
9) Comprobante de pago N°. 05-76.951 Fecha: Oct. 5, 2005			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

10)

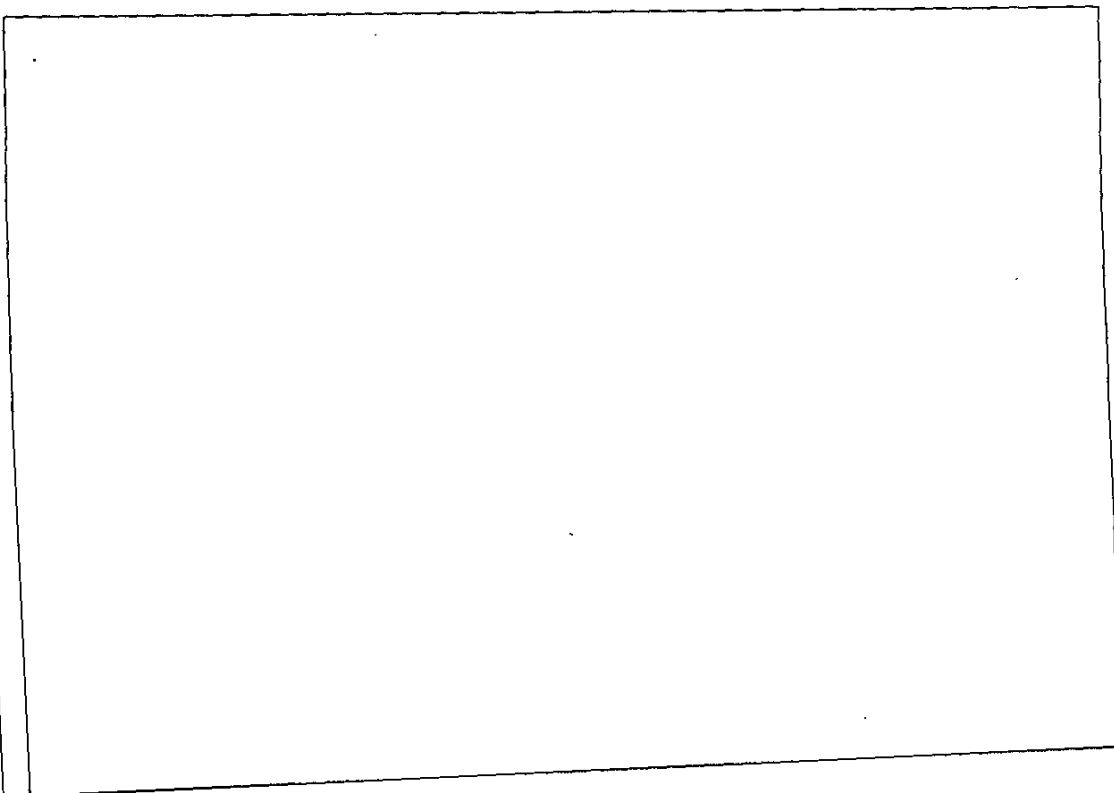
ANEXOS

3

2

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 - 1. Reporte internacional de búsqueda

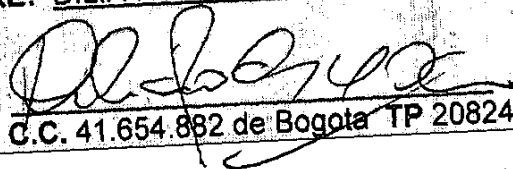
11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente.

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:



C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página

7694 2
3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05102564 00000000 Folios: 81
Fecha (ARO): 2005-10-07 17:02:04
Tramite : 011 PCI-PAYENT 379 FASE NAC1 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 76,951
FECHA : OCTUBRE 5 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	40241679	05/10/2005	9,375,000.00

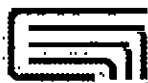
***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



Clarke, Modet & Co

COLOMBIA

Carrera 11 n° 93-43, Of. 404 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6350813 Fax: (57 1) 6350824 Email: clarkemodet@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Pierre Granet

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

ATOFINA.

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Pierre Granet

legal representative(s) of

ATOFINA

an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled at

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en Bogotá D.C. a los 30 días del mes de Septiembre del año 2003.

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extra-judicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

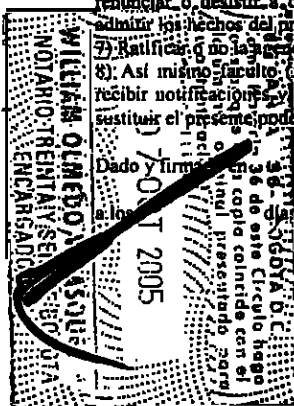
Granted and signed at

on this 30 day of September of 2003

Firma / signature

Pierre GRANET
ATOFINA
Authorized Representative

Vu pour certification matérielle de la signature de M. P. GRANET apposée ci-dessous



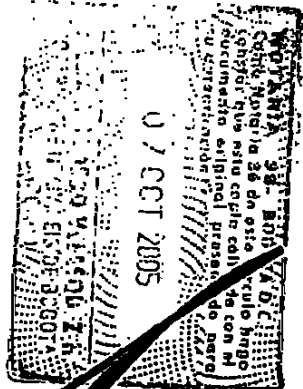
APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. — République Française
Le présent acte public

2. — a été fait par *Koenig*
3. — au nom de *de la*
4. — est revêtu de *la*

5. — à Paris 21/10/03

7. — Par le *110104*
[Signature]



CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)
(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
mayor de edad y domiciliado _____
_____ firmó de su puño
y letra el documento que antecede.
2. Conoce al (a) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.
3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____
4. La citada persona jurídica con sede en _____ está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
mayor de edad y domiciliado en _____
_____ firmó en su presencia
el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia al mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)
(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Pierre GRANET
(name of the person who signs the power of attorney)
of legal age and domiciled in France set his hand on the foregoing document.
2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.
3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Representative of the juridical person ATOFINA
4. The mentioned juridical person with place of business in France is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.
5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.
6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)
of legal age and domiciled at _____
_____ signed in his presence the foregoing document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.

APONTILLE
(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

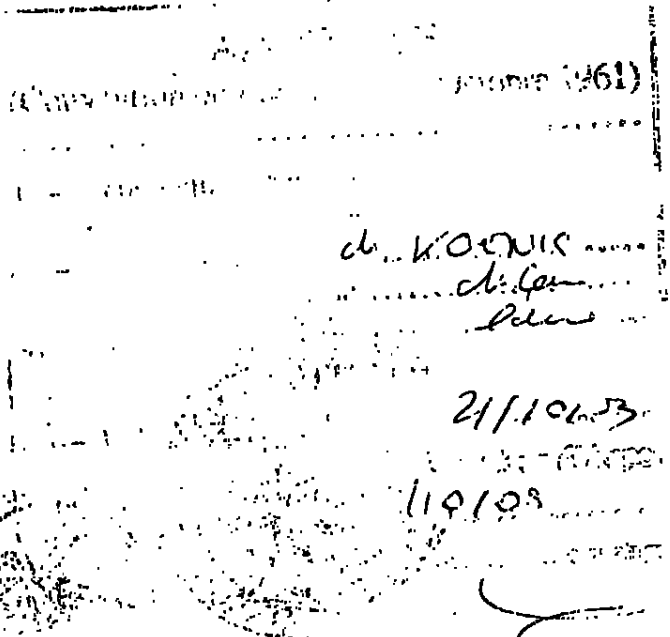
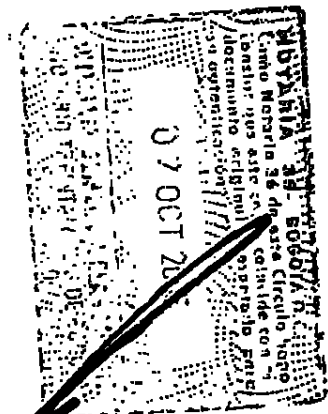
1. — République Française
 2. — Le présent acte public
 3. — est fait en vertu de *H. O. E. N. C.*
 4. — est revêtu du sceau de *H. O. E. N. C.*

ATTESTE

5. — à Paris *21/10/53*
 7. — Par le *110108*



[Handwritten signature]



APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAIS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: KOENIG

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO

4. LLEVA EL SELLO DE: SU DESPACHO

CERTIFICADO

5. EN: PARIS

6. EL: 21 DE OCTUBRE DE 2003

7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE
APELACIONES

8. BAJO EL NO.: 110105

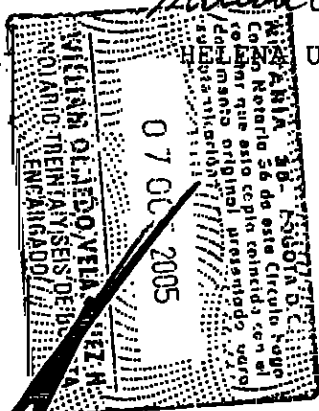
9. SELLO: CORTE DE APELACIONES, PROCURADURÍA GENERAL

10. FIRMA: ILEGIBLE.

LA TRADUCTORA OFICIAL

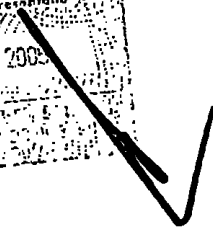
Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



TO ST ASIAN

DATE _____



TRADUCCION DE LOS SELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL PODER OTORGADO POR **PIERRE GRANET**, REPRESENTANTE LEGAL DE **ATOFINA**, A LAS DOCTORAS DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN Y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ.

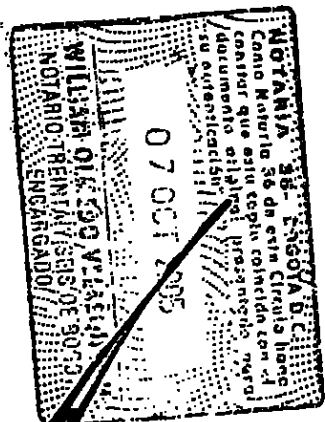
OTORGADO Y FIRMADO EL 30 DE SEPTIEMBRE DE 2003.

FIRMADO: PIERRE GRANET, ATOFINA, REPRESENTANTE AUTORIZADO

VISTO PARA CERTIFICACION MATERIAL DE LA FIRMA DEL SEÑOR P. GRANET, COLOCADA EN ESTE DOCUMENTO.

FIRMADO: ALAIN KOENIG, NOTARIO EN PARIS.

HAY SELLO EN RELIEVE DEL NOTARIO.



APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAIS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: KOENIG

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO

4. LLEVA EL SELLO DE: SU DESPACHO

CERTIFICADO

5. EN: PARIS

6. EL: 21 DE OCTUBRE DE 2003

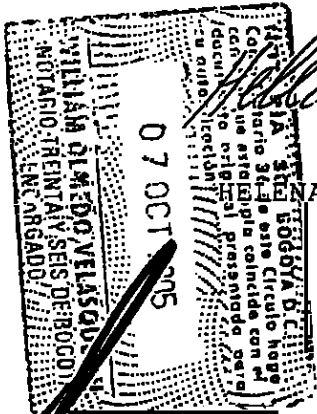
7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE
APELACIONES

8. BAJO EL NO.: 110109

9. SELLO: CORTE DE APELACIONES, PROCURADURÍA GENERAL

10. FIRMA: ILEGIBLE.

LA TRADUCTORA OFICIAL



HELENA URIBE DE LEMOINE



NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

NOTARIA 36 - BOGOTÁ D.C.
Como Notario 36 de este Circulo hago
constar que este copia coincide con el
documento original presentado para
su autenticación

502121

07 OCT 2015

9 / 8

CERTIFICADO NOTARIAL

(cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

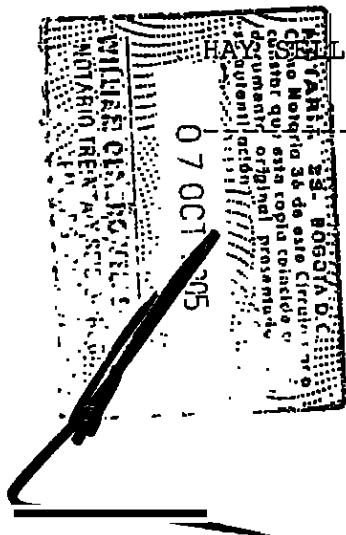
(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos,
México y Venezuela)

El suscrito Notario CERTIFICA que:

1. **PIERRE GRANET**, mayor de edad y domiciliado en **FRANCIA**, firmó de su puño y letra el documento que antecede.
2. Conoce al Otorgante y que éste está legalmente capacitado para el otorgamiento.
3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de **REPRESENTANTE** de la persona jurídica **ATOFINA**
4. La citada persona jurídica, con domicilio comercial en **FRANCIA**, está legalmente constituida, tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El Otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que ésta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5 me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

FIRMADO: ALAIN KOENIG, NOTARIO EN PARIS.

HA Y ELLO EN RELIEVE DEL NOTARIO.



APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAIS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: KOENIG
3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO
4. LLEVA EL SELLO DE: SU DESPACHO

CERTIFICADO

5. EN: PARIS
6. EL: 21 DE OCTUBRE DE 2003
7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE
APELACIONES
8. BAJO EL NO.: 110108
9. SELLO: CORTE DE APELACIONES, PROCURADURÍA GENERAL
10. FIRMA: ILEGIBLE.

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Duke Lawrence

~~HELENA~~ URIBE DE LEMOINE



SECRETARIA DE JUSTICIA
DEPARTAMENTO DE BOGOTA D.C.
188
BOGOTA D.C. 19 OCT 1965

LA FUNDACION INDIANA
BOGOTA D.C.
502125
Heleno de la

NOTARIA 38- BOGOTA D.C.
Como Notaria 38 de este Circulo hago
constar que esta coincide con el
documento original presentado para
su autenticación
07 OCT 1965
WILFARDO OLIVEROS SQUEZ
NOTARIO TRIBUTARIO DE BOGOTA
ENCARGADO

PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO POR UN PROCESO DE ORTOFTALATO Y SULFIDACION
QUE LO EMPLEA

La presente invención se refiere al campo de hidrotratar la alimentación de los hidrocarburos en las refinerías. Uno de los temas de la invención se refiere a un proceso para el tratamiento de la catálisis que sea capaz de ser utilizada para esta finalidad y del uso de la invención en un proceso para la sulfuración de dichos catalizadores.

La alimentación de los hidrocarburos, tales como las fracciones que resultan de la destilación atmosférica o la unidad de destilación al vacío de las refinerías, forma el tema de un tratamiento con hidrógeno que se intenta en particular para reducir el contenido de los compuestos de organosulfuro (tales como los sulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados), de los compuestos de nitrógeno y/o de los compuestos de oxígeno. Tal tratamiento es bien conocido como hidrotratante y se lleva generalmente a cabo en fracciones de petróleo en forma líquida procesado a una temperatura de entre los 300 y los 400 ° C y a una presión que varía desde los 10 a los 250 bars.

Los catalizadores para el hidrotratado de la alimentación de los hidrocarburos a los que se refiere la presente invención se utilizan de esta manera, bajo condiciones apropiadas, para convertir, en la presencia del hidrógeno,

compuestos de organosulfuro al sulfuro de hidrógeno (operación conocida como hidrodesulfurización o HDS), compuestos de organonitrógeno al amoníaco (operación significada por la hidrodesnitrogenación o HDN), y/o compuestos de oxígeno a agua e hidrocarburos (operación conocida bajo el nombre de hidrodesoxigenación o HDO).

Estos catalizadores se basan generalmente en metales de los Grupos VIb y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, tales como el molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto. Los catalizadores más comúnmente usados como hidrotratantes son formulados de cobalto-molibdeno (Co-Mo), níquel molibdeno (NI-Mo) y sistemas (NI-W) de níquel-tungsteno, o de un sistema que comprende una combinación de estos metales en soportes inorgánicos porosos, tales como alúminas, sílices, sílices /alúminas y zeolitas.

Estos catalizadores, fabricados industrialmente en tonelajes muy grandes se suministran al usuario, en particular a las refinerías, en sus formas de óxido (por ejemplo, cobalto, catalizadores de óxido de óxido-molibdeno en aluminio, simbolizado por la abreviatura: Co-Mo/alúmina). Sin embargo son activos en operaciones de hidrotratamiento solamente en forma de sulfuros de metal. Es por ello, que antes de ser utilizados, tienen que ser sometidos de antemano a una etapa de activación que comprende la sulfuración en la presencia del hidrógeno.

Esta etapa de activación, también conocida como sulfuración, es por lo tanto una etapa importante para mejorar las realizaciones de los catalizadores de hidrotratamiento, en particular en lo que respecta a su actividad y a su estabilidad en el tiempo, y gran parte del esfuerzo ha sido dedicado a mejorar los procedimientos de sulfuración.

Los procedimientos industriales para la sulfuración de los catalizadores se llevan a menudo a cabo bajo presión del hidrógeno con la alimentación de los hidrocarburos ya incluidos en los compuestos de organosulfuro como los agentes de sulfuración, tales como aquellos ya disponibles en la refinería. Sin embargo, hay desventajas importantes para este método relacionadas con la necesidad de iniciar las sulfuraciones a baja temperatura y para traerlos lentamente a altas temperaturas para obtener la sulfuración completa de los catalizadores.

Los aditivos que incluyen azufre se han proporcionado para mejorar la sulfuración de los catalizadores. El método consiste en incorporar un compuesto de azufre (conocido como agente de clavado) en la alimentación, tal como la nafta o en la fracción específica, tal como VGO (petróleo de gas al vacío) en un SRGO (gas oil de destilación directa), que es un gas oil que resulta directamente de la unidad de destilación atmosférica.

De esta manera, se conoce el uso en particular de la Patente Europea EP 64 429, de DiMetil disulfuro (de la Formula $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, también conocida como DMDS) para la sulfuración de los catalizadores. Con esta finalidad, el DMDS (agregado a la alimentación hidrocarbonácea líquida) y el hidrógeno se introducen en los reactores hidrotratantes cargados con los catalizadores correspondientes, esto tiene lugar luego de la interrupción de la reacción hidrotratante. Tal técnica para la introducción del agente de sulfuración en el reactor de hidrotratamiento industrial se describió como "in situ".

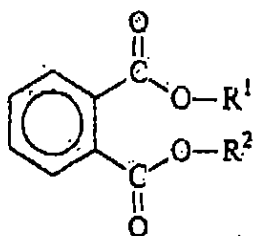
Se han desarrollado nuevas técnicas para la sulfuración de los catalizadores que comprenden dos etapas. La Patente Europea EP 130 850 revela tal técnica. En una primer etapa, conocida como etapa "ex situ", el catalizador es preactivado en la ausencia del hidrógeno fuera de la refinería por un tratamiento que comprende la impregnación por un agente de sulfuración, en el caso en el caso puntual un polisulfuro orgánico. La sulfuración completa del catalizador se lleva a cabo en el reactor de hidrotratamiento industrial en la presencia del hidrógeno sin el agregado posterior del agente de sulfuración. La presulfuración "ex situ" libera al refinador de inyectar el agente de sulfuración durante la sulfuración del catalizador en la presencia del hidrógeno.

En lo que se refiere al DMDS, la Solicitud de Patente Europea EP 1 046 424 enseña que el agregado al último éster

del ácido ortoftálico, para la finalidad de la sulfuración de los catalizadores de hidrotratamiento, hace posible mejorar posteriormente la actividad de los catalizadores de esta manera activados, en particular en la hidrodeshulfurización. Este documento especifica que la introducción del ortoftalato debe llevarse a cabo para esta finalidad simultáneamente con aquel del DMDS y que tal proceso puede ser aplicado igualmente bien *in situ* (de acuerdo con el ejemplo ilustrado) como *ex situ*.

Se ha descubierto que la introducción secuencial de los ortoftalatos y luego del DMDS hace posible una activación de los catalizadores de hidrotratamiento resultando en una actividad mejorada del último.

De acuerdo con un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para el tratamiento de un catalizador de hidrotratamiento en la forma de óxido, cuyo proceso comprende poner el catalizador de hidrotratamiento de metal en forma de óxido en contacto, en la ausencia de un compuesto de azufre, con al menos un compuesto elegido del ácido ortoftálico, anhídrido ftálico o un éster de la fórmula general (1):



en la cual los símbolos R^1 y R^2 , que son idénticos o diferentes, cada uno representa un radical alquilo (lineal o ramificado cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo incluyendo hasta 18 átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos.

La operación de contacto puede llevarse a cabo por la pulverización del ácido, anhídrido o éster de la fórmula (1) en el estado líquido sobre una carga del catalizador a ser tratado por un dispositivo apropiado, por ejemplo un mezclador de doble cono, o un mezclador rotativo. El ácido ortoftálico, el anhídrido ftálico y, si fuera apropiado, el éster de la fórmula (1) puede ser pulverizado luego que han sido disueltos en un solvente con un punto de ebullición de menos que el 200° C, preferiblemente de menos que 180° C, en este caso, el solvente se evapora por el calentado. También pueden ser pulverizados luego que han sido emulsificados en agua por un agente apropiado de dispersión o emulsificación.

El uso puede realizarse, como solvente, de los solventes orgánicos, tales como los hidrocarburos alifáticos, aromáticos o alicíclicos, o tal como los alcoholes, éteres o cetonas.

Es preferible traer un éster de la fórmula general (1) en contacto con el catalizador. Es preferible, en este caso, aplicar el éster de la fórmula general (1) en la solución en tolueno.

Los ésteres de ácido ortoftáltico que son los preferidos de acuerdo con la invención son aquellos en los cuales el símbolo R^1 y R^2 representan radicales de alquilo idénticos que comprenden desde 1 a 8 átomos de carbono y más particularmente el ortoftalato de dimetil, el dietil ortoftalato y bis(2-etilexil)ortoftalato, porque su accesibilidad industrial y su costo es razonable.

El dietil ortoftalato se prefiere más particularmente.

La cantidad de éster de la fórmula (1) impregnada en el catalizador está relacionada con la capacidad de absorción de la última y es generalmente entre 1 y el 70 por ciento, preferiblemente entre el 5 y el 50 por ciento (expresado como el peso del éster con respecto al peso del catalizador en la forma de óxido). Al menos que se indicara de otra manera, el porcentaje empleado en el texto presente son porcentajes por peso.

El catalizador de hidrotratamiento de metal empleado en el proceso de acuerdo con la invención es generalmente un catalizador basado en molibdeno, tungsteno, níquel y/o óxido de cobalto, cuyos óxidos se depositan en un soporte inorgánico poroso.

Se da una preferencia más particular al uso como catalizador de una mezcla de óxidos de cobalto y de molibdeno, una mezcla de los óxidos de níquel y molibdeno, o una mezcla de los óxidos de níquel y tungsteno, siendo esta mezcla de

óxidos soportada por un aluminio, un sílice o un sílice/aluminio.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se ha proporcionado un proceso para la sulfuración de un catalizador de hidrotratamiento de metal en la forma de óxido que comprende:

- a) tratar el catalizador de hidrotratamiento de metal en la forma de óxido por el proceso como se definiera anteriormente seguido por,
 - b) poner al catalizador de esta manera tratado en contacto con un agente de sulfuración, y por
 - c) poner el catalizador tratado en contacto con el hidrógeno;
- siendo la etapa b) seguida por la etapa c) o las etapas b) y c) llevándolas a cabo en forma simultánea.

El uso puede realizarse como agente de sulfuración, de cualquier agente de sulfuración conocido para una persona experta en la técnica, tal como en el de la alimentación hidrocarbonácea a ser hidrodeshulfurizada, opcionalmente con el agregado de un compuesto de azufre, tal como el disulfuro de carbono, un sulfuro orgánico, disulfuro o polisulfuro, un compuesto de tiofeno o una olefina que comprende azufre.

Es preferible emplear DMDS como un agente de sulfuración

incluido en una proporción de 0,5 al 5 por ciento, preferiblemente de 1 al 3 por ciento en la alimentación de los hidrocarburos.

La cantidad del agente de sulfuración a ser utilizada está generalmente relacionada con la estequiometría de las formas estables de los sulfuros de metal que se han obtenido por la activación del catalizador de hidrotratamiento y a la cantidad del catalizador a ser sulfurado. Esta cantidad de agente de sulfuración, que puede ser determinada sin esfuerzo excesivo por una persona experta en la técnica por los medios de los tests repetidos, está generalmente en la práctica entre el 10 por ciento y el 50 por ciento (correspondiente a la proporción del peso equivalente del azufre del agente de sulfuración al peso del catalizador).

De acuerdo con una realización del proceso de sulfuración de acuerdo con la invención, la etapa a) se lleva a cabo en un dispositivo de mezclado apropiado y el producto obtenido se sulfura en un reactor de hidrotratamiento industrial, por la implementación simultánea de las etapas b) y c). El uso puede ser realizado por la etapa a), de cualquier dispositivo apropiado, por ejemplo, un mezclador de doble cono o un mezclador rotativo. En este caso, la sulfuración se lleva a cabo de acuerdo con la técnica de tipo "in situ".

De acuerdo con una segunda realización del proceso de

20

sulfuración de acuerdo con la invención, la etapa a) y la operación en la cual el catalizador obtenido se pone en contacto con el agente de sulfuración, (de acuerdo con la etapa b)), se lleva a cabo en dos dispositivos de mezclado apropiados que son idénticos o diferentes, tales como un mezclador del tipo anteriormente mencionada. La etapa c) se lleva a cabo luego en un reactor de hidrotratamiento industrial. En este caso, la sulfuración se lleva a cabo de acuerdo con la técnica de tipo "ex situ".

De acuerdo con otra forma de realización del proceso de sulfuración de acuerdo con la invención, la etapa a) se lleva a cabo en un reactor de hidrotratamiento industrial y se sigue por la sulfuración del catalizador de esta manera tratado en el mismo reactor por la implementación simultánea de las etapas b) y c). En este caso, la sulfuración se lleva a cabo de acuerdo con una técnica del tipo "in situ".

Las otras condiciones para llevar a cabo la sulfuración del catalizador, tal como aquellas referentes a las temperaturas a ser adoptadas, el tiempo necesario, o la velocidad del flujo del agente de sulfuración, o la presión del hidrógeno, son aquellas que normalmente conoce una persona experta en la técnica.

Los ejemplos que siguen se dan puramente como manera de ilustración de la invención y no deberían ser utilizados para limitar el alcance de la misma.

Ejemplo 1: (comparativo) Sulfuración del catalizador con DMDS-

1.1.Implementación de la sulfuración:

El uso se realiza desde un reactor cilíndrico realizado de acero inoxidable (volumen interno de 120ml) colocado en un horno y de un catalizador de hidrosulfurización comercial soportado en aluminio y que comprende 3,3 por ciento del cobalto y 8,6 por ciento de molibdeno (en la forma de óxidos:

40 ml (31 gf) del catalizador se colocó en el reactor entre dos capas de carburo de silicona (SiC), un agente inerte que promueve la distribución homogénea del gas y las corrientes líquidas y las cuales también actúan como amortiguador térmico.

Luego del secado bajo el flujo de nitrógeno a 150° C, el catalizador se humedece (en esta misma temperatura) con un gas oil que resulta de la destilación atmosférica de un petróleo crudo (gas oil de destilación directa, en adelante referido como un SRGO) y exhibe las características cotejadas en la siguiente tabla:

Tabla 1

Tipo de la alimentación		SRGO
Densidad, 15° C	g/cm ³	0,8741
Nitrógeno	Ppm	239
Azufre	Porcentaje peso	1,1
ASTM D86		
S.P.		
5% vol.	0° C	227,3
10% vol.	0° C	274,5

30% vol.	0° C	292,0
50% vol.	0° C	315,5
70% vol.	0° C	332,0
90% vol.	0° C	348,0
95% vol.	0° C	367,0
F.P.	0° C	373,0
	0° C	373,7

Luego de ubicar el reactor bajo la presión del hidrógeno, el DMDS se inyecta con una velocidad de flujo de 1,05 g/h en el SRGO. La sulfuración con DMDS se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

- 30 bar de presión de hidrógeno
- velocidad: flujo de hidrógeno (expresado en litros, medido bajo la temperatura estándar y las condiciones de presión)/flujo de SRGO (expresado en litros) igual a 250 Sl/l
- velocidad de espacio por hora (proporción de velocidad de flujo por volumen de SRGO al volumen del catalizador) HSV = $2h^{-1}$
- elevación en la temperatura desde 150° C a 220° C a la velocidad de 30° C/hora
- fase de temperatura estacionaria a 220° C, mantenida hasta 0,3% por volumen de H₂S se obtiene en los gases de salida del reactor;
- elevación en la temperatura a 320° C a la velocidad de 30° C/h;

~~23~~

23

- fase estacionaria a 320° C durante 14 horas

En la salida del reactor, luego de pasar a través del separador de gas/líquido, la fase líquida se recicla corriente arriba del reactor catalítico.

El total del tiempo de sulfuración es de 24 horas.

El catalizador es recuperado, lavado y secado bajo un flujo de nitrógeno.

1.2. La prueba de actividad del catalizador en la reacción de hidrodesulfurización del tiofeno:

La actividad del catalizador activado (o sulfurado) de acuerdo con el punto 1.1 de arriba se probó en la reacción de hidrosulfurización del tiofeno.

Esta reacción, llevada a cabo en la presencia del hidrógeno tiene el efecto de convertir el tiofeno a los productos de los hidrocarburos, tal como el butadieno, el butano o buteno, con formación simultánea de H₂S. La actividad del catalizador en esta reacción es representativa de su actividad en la hidrodesulfurización de la alimentación de los hidrocarburos.

Una porción del catalizador activado de acuerdo con 1,1 es molida bajo argón para producir las partículas con una medida de 0,2 a 0,5 mm las que se mezclan con carburo de silicona (SIC).

24

15 mg de esta mezcla se colocan en un reactor de vidrio tubular con una capacidad de 10 ml. Este reactor, llevado a una temperatura de 400° C se alimenta con:

- una velocidad de flujo de hidrógeno 5,4 Sl/hora, y
- tiofeno a una presión parcial de 8 kPa, correspondiente a una velocidad de flujo por masa de 1,5 g/h, para una presión total de 101 kPa.

La actividad del catalizador se determina por la constante k de la velocidad de la reacción por gramo del catalizador y se expresa en términos de la actividad del peso relativa (RWA), con la finalidad de hacer posible la comparación de las actividades que resultan de varios tratamientos de activación (o sulfuración). Este RWA se calcula de la siguiente manera.

Luego de cada tratamiento de activación con DMDS (precedido o no precedido por una primer etapa que comprende la impregnación por un ortoftalato), la constante (k) de velocidad se calcula de la medida, por análisis cromatográfico, del contenido de tiofeno residual en los gases que emergen a la salida del reactor. La RWA es la proporción de esta constante de actividad, de manera que la prueba de referencia presente (catalizador sulfurado con DMDS), se expresa como porcentaje, es decir $100 \times K/K_{ref}$.

De esta manera, el RWA del catalizador sulfurado con DMDS de acuerdo con el Ejemplo 1 es del 100 por ciento.

25

1.3 Prueba de la actividad del catalizador en la reacción de hidrodesulfurización de una fracción de petróleo:

Esta prueba de actividad consiste en medir el contenido de azufre residual de la fracción del petróleo luego de la reacción de hidrotratamiento catalítico. Este tipo de test es muy similar a las condiciones industriales del uso de los catalizadores de hidrotratamiento.

En estos tests, la fracción de petróleo es un gas oil, las principales características de los cuales se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Propiedades físico-químicas principales del gas oil utilizadas para determinar la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento_

Tipo de la alimentación		SRGO
Densidad, 15° C	g/cm ³	0,8517
Nitrógeno	Ppm	114
Azufre	Porcentaje peso	1,32
ASTM D86		
S.P.		
5% vol.	0° C	207,3
10% vol.	0° C	247,8
30% vol.	0° C	259,9
50% vol.	0° C	283,4
70% vol.	0° C	301,2
90% vol.	0° C	320,3
95% vol.	0° C	347,5
F.P.	0° C	357,7
	0° C	363,9

26

3ml del catalizador activado de acuerdo con el párrafo 1.1 del presente ejemplo se molieron, de manera de obtener un polvo con una medida de partícula de entre 200 y 500 µm. Este catalizador está mezclado con el mismo volumen de una energía de carburo de silicona y luego se colocó en la parte central de un reactor tubular (el diámetro interno 10 mm, altura 190 mm). La entrada y la salida del reactor se llenan con una capa de carburo de silicona que actúa como un amortiguador térmico y que proporciona la cama catalítica con buena estabilidad mecánica.

El hidrógeno y el área del gas oil se introducen luego a temperatura ambiente en una corriente ascendente.

El reactor se lleva a cabo subsecuentemente a 350° C a la velocidad de una elevación de temperatura de 60° C/hora. Luego de un periodo de estabilización de 15 horas, las muestras regulares del líquido se extraen de la salida del reactor durante 8 horas y luego se desgasan con nitrógeno para quitar cualquier trazo de sulfuro de hidrógeno disuelto. Las condiciones de la prueba se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Condiciones de operación de la prueba de actividad

Temperatura	350° C
Presión de Hidrógeno	40 bar
Dirección del flujo	Ascendente
Velocidad del flujo del gas oil	6 ml/h
Volumen del catalizador	3 ml

Velocidad de flujo de hidrógeno	2 Sl/h
---------------------------------	--------

La concentración residual del azufre en el líquido que emerge de la salida del reactor se mide para cada muestra, y, luego de calcular la concentración media del azufre, la constante (k) de velocidad que caracteriza la actividad de un mililitro del catalizador se determina por la siguiente formula:

$$K = \frac{LHSV}{n-1} \times \left(\frac{1}{(C^{n-1}_{\text{salida del gas oil}})} - \frac{1}{(C^{n-1}_{\text{alimentación}})} \right)$$

En la cual:

- LHSV representa la velocidad de espacio por hora de líquido expresada en h⁻¹,
- LHSV se encuentra definido como:

$$LHSV = \frac{\text{Velocidad de flujo de gas oil (ml/h)}}{\text{Volumen del catalizador (ml)}}$$

-n= orden de la reacción siendo igual a 1,65 en el caso de la hidrodesulfurización del gas oil,

-C salida del gas oil: concentración del azufre presente en la muestra (ppm),

- C la alimentación: concentración del azufre presente en la alimentación del gas oil utilizado (es decir 13200 ppm).

Con la finalidad de hacer posible comparar las actividades que resultan de los tratamientos de activación diferentes, en particular con respecto a un tratamiento de referencia, la actividad del catalizador (caracterizada por la constante (k) de velocidad) se expresa en los términos de la actividad de volumen relativa (RVA) por la siguiente fórmula:

$$RVA = \frac{K_{\text{muestra}} \times 100}{K_{\text{estándar}}}$$

en la cual:

- la muestra k es la constante de velocidad del catalizador probado,
- el estándar k es la constante de velocidad del catalizador de referencia (catalizador sulfurado con DMDS de acuerdo con el Ejemplo 1).

De esta manera, el RVA del catalizador sulfurado con DMDS de acuerdo con el Ejemplo 1 es del 100 por ciento.

Ejemplo 2: La impregnación del catalizador utilizado en el Ejemplo 1 con el 9,2 por ciento de dietil ftalato (o DEP).

29

El uso se realiza del mismo catalizador hidrotratante como en el Ejemplo 1 y de un reactor de vidrio tubular encamisado con un volumen de 200 ml equipado con un vidrio sinterizado soldado en la parte trasera.

40 ml (correspondientes a 31 g) del catalizador se depositan en el vidrio sinterizado del reactor en el cual se introduce subsecuentemente una solución de 2,86 g de DEP en 32,5 g de tolueno. La proporción de DEP al peso total del catalizador en la forma del óxido correspondiente es de 9,2 por ciento por peso. El DEP y la carga catalítica se mantienen en contacto a temperatura ambiente durante 30 minutos.

La temperatura del reactor se trae subsecuentemente a 100° C y el nitrógeno se pasa por medio del reactor para evaporar el tolueno.

Ejemplo 3: La sulfuración con DMDS del catalizador tratado de acuerdo con el Ejemplo 2.

El tratamiento de sulfuración con DMDS del punto 1.1 del ejemplo 1 se repitió con respecto al catalizador obtenido en el Ejemplo 2.

La actividad del catalizador de esta manera sulfurado se mide por la prueba de hidrodeshidrosulfurización del tiofeno descrito en el punto 1.2 del Ejemplo 1.

Se obtiene un RWA de 116.

La impregnación preliminar con DEP consecuentemente hace

posible que incremente en forma importante la actividad de un catalizador sulfurado con DMDS.

Ejemplo 4: La impregnación del catalizador utilizado en el Ejemplo 1 con 19,6 por ciento de DEP:

El ejemplo 2 se repitió como para obtener una proporción del DEP a un peso total del catalizador (en la forma de óxido) del 19,6 por ciento.

Ejemplo 5: La sulfuración con DMDS del catalizador tratado de acuerdo con el Ejemplo 4.

El ejemplo 3 se repite utilizando como catalizador, aquel preparado de acuerdo con el Ejemplo 4.

Se mide un RWA en la desulfurización del tiofeno de 112.

Ejemplo 6: La impregnación del catalizador hidrotratante con 28,3 por ciento de DEP.

230 ml (180 g) de un catalizador de hidrodesulfurización comercial, compuesto de 3,3 por ciento de cobalto y 12,1 por ciento de molibdeno (en la forma de óxidos) soportado en aluminio, se colocan en un frasco de vidrio con fondo redondo de 500 ml y luego se hace correr una solución compuesta de 46 ml (51 g) de DEP y de 51 ml (44 g) de tolueno en este catalizador. La mezcla combinada se deja a temperatura ambiente durante 12 horas y luego el tolueno se evapora bajo vacío a 60° C utilizando un evaporador rotatorio.

La cantidad de DEP introducido de esta manera en el catalizador corresponde a 28,3 por ciento del peso del

catalizador de hidrodeshulfurización comercial (en la forma de óxido).

Ejemplo 7: Sulfuración con DMDS del catalizador tratado de acuerdo con el Ejemplo 6.

El tratamiento de sulfuración con DMDS del punto 1.1 del Ejemplo 1 se repitió en el catalizador obtenido en el Ejemplo 6 sin reciclar, sin embargo, la fase líquida corriente arriba del reactor.

La actividad del catalizador de esta manera sulfurado se mide por la prueba de hidrodeshulfurización en una fracción de petróleo descrita en el punto 1.3 del Ejemplo 1, en el cual la velocidad de referencia de la constante k estándar es aquella medida para el catalizador comercial utilizado para el Ejemplo 6 y el sulfurado con DMDS.

Se obtiene un RVA de 116.

El hecho de que la impregnación preliminar con DEP haga posible aumentar en forma importante la actividad de un catalizador sulfurado con DMDS se corrobora de esta manera.

Ejemplo 8: La impregnación del catalizador utilizado en el Ejemplo 6 con 40,5 por ciento de DEP:

53 ml (41° g) del catalizador utilizado en el Ejemplo 6 se coloca en un frasco de vidrio de fondo redondo de 250 ml: Una solución compuesta de 14,8 ml (16,6 g) de DEP y de 8,4 ml (7,2 g) de tolueno se corren subsecuentemente en este catalizador. La mezcla combinada se deja a temperatura ambiente durante 12

horas y luego el tolueno se evapora bajo vacío a 60° C utilizando un evaporador rotatorio.

La cantidad de DEP de esta manera introducido en el catalizador corresponde al 40,5 por ciento del peso del catalizador de hidrodeshulfurización comercial (en la forma de óxido).

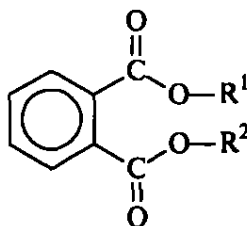
Ejemplo 9: La sulfuración con DMDS del catalizador tratado de acuerdo con el Ejemplo 8.

El tratamiento de sulfuración con DMDS del Ejemplo 1 se repitió utilizando el catalizador tratado de acuerdo con el Ejemplo 8, pero sin reciclar, sin embargo, la corriente de fase líquida del reactor.

La prueba de la actividad en la hidrodeshulfurización del gas oil (descrito en el punto 1.3 del Ejemplo 1) resulta en una medida de RVA de 137.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de un catalizador metálico de hidrotratamiento bajo la forma de óxido, que se caracteriza en que consiste en su puesta en contacto, en ausencia de un compuesto azufrado, con al menos un compuesto elegido entre el ácido ortoftálico, el anhídrido ftálico o el éster de fórmula general (I):



en la cual los símbolos R^1 y R^2 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo (alineado o ramificado), cycloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, pudiendo contener este radical de 1 a 18 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza en que el compuesto puesto en contacto con el catalizador es un éster de fórmula general (I).

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza en que el éster de fórmula (I) es tal que los símbolos R^1 y R^2 representan radicales alquilo idénticos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 à 3, que se caracteriza en que el éster de fórmula (I) es el ortoftalato de dietilo.

5. Procedimiento según una des las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza en que el catalizador de hidrotratamiento es a base de óxido de molibdeno, tungsteno, níquel y/o cobalto, depositados sobre un soporte mineral poroso.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza en que el éster de fórmula (I) puesto en contacto con el catalizador se diluye en el tolueno.

7. Procedimiento de sulfuración de un catalizador metálico de hidrotratamiento bajo la forma de óxido que incluye:

- a) una etapa de tratamiento tal y como definida en una de las reivindicaciones 1 a 6, seguida de
 - b) una etapa de puesta en contacto del catalizador así tratado con un agente de sulfuración, y de
 - c) una etapa de puesta en contacto con el hidrógeno;
- siendo la etapa b) seguida por la etapa c) o también siendo realizadas las etapas b) y c) en forma simultánea.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, que se caracteriza en que el agente de sulfuración es una carga hidrocarbonada para ser hydrosulfurizada, eventualmente adicionada con un compuesto azufrado tal y como el sulfuro de carbono, un sulfuro, disulfuro o pilosulfuro orgánico, un compuesto tiofénico o una olefina azufrada.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 o 8, que se caracteriza en que se utiliza como agente de sulfuración el DMDS, comprendido a razón del 0.5 al 5%, preferiblemente del 1 al 3 en una carga hidrocarbonada.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, que se caracteriza en que la etapa a) se realiza en un dispositivo de mezcla apropiado, y el producto obtenido se sulfura en un reactor industrial de hidrotratamiento, mediante realización simultánea de las etapas b) y c).

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, que se caracteriza en que la etapa a) y la puesta en contacto del catalizador obtenido con el agente de sulfuración de conformidad con la etapa b) se realizan en dos dispositivos de mezcla, idénticos o diferentes, y la etapa c) se efectúa en un reactor industrial de hidrotratamiento.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, que se caracteriza en que la etapa a) se realiza en un reactor industrial de hidrotratamiento, continúa con la sulfuración del catalizador así tratado en el mismo reactor mediante realización simultánea de las etapas b) y c).

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, que se caracteriza en que la etapa a) se realiza en un reactor industrial de hidrotratamiento, continúa con la sulfuración del catalizador así tratado en el mismo reactor mediante realización simultánea de las etapas b) y c).



26

reactor de hidrotratamiento industrial, por la implementación simultánea de las etapas b) y c).

- 13.El proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 7 a la 11 caracterizado porque la etapa a) y la operación en la cual se obtiene el catalizador es puesta en contacto con el agente de sulfuración de acuerdo con la etapa b) que se lleva a cabo en dos dispositivos de mezcla que son idénticos o diferentes y la etapa c) se lleva a cabo en un reactor de hidrotratamiento industrial.
- 14.El proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 11 caracterizado porque la etapa a) se lleva a cabo en un reactor de hidrotratamiento industrial y se sigue por la sulfuración del catalizador así tratado en el mismo reactor por la implementación simultánea de las etapas b) y c).
- 15.El proceso para hidrotratar una alimentación hidrocarbónica caracterizado porque se utiliza un catalizador de hidrotratamiento de metal sulfurizado por el proceso reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 14.

Buenos Aires, abril de 2004, p.p. de ATOFINA.

Daniel de la Carreras

RESUMEN

PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO POR UN PROCESO DE ORTOFTALATO Y SULFIDACION
QUE LO EMPLEA

La invención se refiere al tratamiento de un catalizador de hidrotratamiento de metal y a un proceso de sulfuración que lo emplea.

La invención de esta manera proporciona un proceso para la impregnación de un catalizador de hidrotratamiento de metal en la forma de óxido con al menos un ortoftalato opcionalmente disuelto o dispersado en un líquido.

La invención además proporciona un proceso para la sulfuración de un catalizador de hidrotratamiento de metal en la forma de óxido, que comprende:

- a) la impregnación de acuerdo con dicho proceso, seguido por,
- b) poner el catalizador así tratado en contacto con un agente de sulfuración, y por,
- c) poner en contacto con el hidrógeno;

la etapa b) siendo seguida por la etapa c) o las etapas b) y c) llevadas a cabo en forma simultánea.

De acuerdo con la invención, se pueden proporcionar catalizadores hidrotratantes de actividad mejorada.

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



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

PCT

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

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 37/20

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

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

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

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

(72) Inventeurs; et

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

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

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

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

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

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée :

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

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

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

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT PAR UN ORTHOPHTHALATE ET
PROCÉDE DE SULFURATION LE METTANT EN ŒUVRE

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

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

WO 2004/091789 A1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

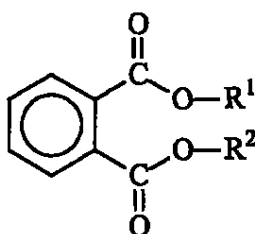
41

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

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

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

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



20

dans laquelle les symboles R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

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

7/2/04

42

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

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

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

Les esters d'acide orthophtalique préférés selon l'invention sont ceux dans lesquels les symboles R¹ et R² représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone et, plus particulièrement, l'orthophtalate de diméthyle, l'orthophtalate de diéthyle et l'orthophtalate de bis (2-éthylhexyle) en raison de leur accessibilité industrielle et de leur coût modéré.

L'orthophtalate de diéthyle est plus particulièrement préféré.

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

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

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

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

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

43

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10

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

1.1. Mise en œuvre de la sulfuration :

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

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

20

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

25

45 ~~5~~

Tableau 1

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

- 5 Après avoir mis le réacteur sous pression d'hydrogène, on injecte le DMDS avec un débit de 1,05 g/h dans le SRGO. La sulfuration au DMDS est réalisée dans les conditions suivantes :
- 30 bars de pression d'hydrogène
 - rapport : débit d'hydrogène (exprimé en litre, mesuré dans les
 - 10 conditions normales de température et de pression) / débit de SRGO (exprimé en litre) égal à 250 NI/l
 - vitesse volumique horaire (rapport du débit volumique du SRGO au volume du catalyseur) VVH = 2 h⁻¹
 - montée en température de 150°C à 220°C à raison de 30°C / heure
 - 15 - palier de température à 220°C, maintenu jusqu'à l'obtention de 0,3% en volume d'H₂S dans les gaz de sortie du réacteur ;
 - montée en température à 320°C à raison de 30°C/h ;
 - palier de 14 heures à 320 °C

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

La durée totale de sulfuration est de 24 heures.

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

5

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

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

10 Cette réaction, mise en oeuvre en présence d'hydrogène, a pour effet de convertir le thiophène en des produits hydrocarbonés tels que le butadiène, le butane, le butène, avec formation simultanée de H_2S . L'activité du catalyseur dans cette réaction est représentative de son activité pour l'hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées.

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

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

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

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

pour une pression totale de 101 kPa.

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

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

47

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

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

5

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

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

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

15

Tableau 2

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

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

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

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

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

15

Tableau 3
Conditions opératoires du test d'activité

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

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

25

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

49

dans laquelle

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

5

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

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

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

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

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

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

dans laquelle :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On obtient une RWA de 116.

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

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

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

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

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

On mesure une RWA en désulfuration du thiophène de 112.

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

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

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

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

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

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

On obtient une RVA de 116.

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

52

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

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

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

10

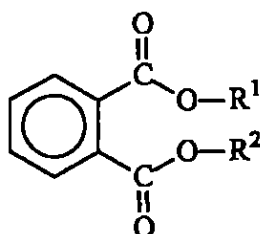
Exemple 9 : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 8

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

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

REVENDICATIONS

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



dans laquelle les symboles R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce
10 radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

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

15

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est tel que les symboles R¹ et R² représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

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

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

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

F.
54

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

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

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

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

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

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

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

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

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

WO 2004/091789 A1



57

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

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

(48) Date de publication de la présente version corrigée:
9 décembre 2004

(15) Renseignements relatifs à la correction:
voir la Gazette du PCT n° 50/2004 du 9 décembre 2004,
Section II

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

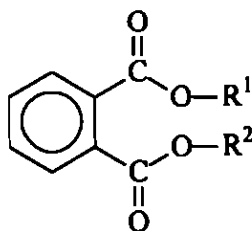
Plus récemment, on a développé de nouvelles techniques de sulfuration de catalyseurs comprenant deux étapes. Le brevet EP 130850 décrit une telle technique. Dans une première étape, dite "ex-situ", le catalyseur est préactivé en l'absence d'hydrogène, à l'extérieur de la raffinerie, par un traitement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

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

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

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

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



20

dans laquelle les symboles R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

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

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

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

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

Les esters d'acide orthophtalique préférés selon l'invention sont ceux dans lesquels les symboles R¹ et R² représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone et, plus particulièrement, l'orthophtalate de diméthyle, l'orthophtalate de diéthyle et l'orthophtalate de bis (2-éthylhexyle) en raison
15 de leur accessibilité industrielle et de leur coût modéré.

L'orthophtalate de diéthyle est plus particulièrement préféré.

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

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

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

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

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

- b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de
 - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène ;
- l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant
- 5 réalisées simultanément.

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

10 oléfine soufrée.

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

La quantité d'agent de sulfuration à utiliser est généralement liée à la stoechiométrie des formes stables des sulfures métalliques devant être obtenus

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

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

25 sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « in situ ».

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, l'étape a) et la mise en contact du catalyseur obtenu avec l'agent de sulfuration (conformément à l'étape b)) sont mises en œuvre dans deux dispositifs de mélange appropriés, identiques ou différents, tels qu'un mélangeur du type précédent. L'étape c) est

30 alors réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement. La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « ex situ ».

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

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

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

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

10

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

1.1. Mise en oeuvre de la sulfuration :

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

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

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

25

Tableau 1

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

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

- 30 bars de pression d'hydrogène
- rapport : débit d'hydrogène (exprimé en litre, mesuré dans les conditions normales de température et de pression) / débit de SRGO (exprimé en litre) égal à 250 NI/l
- vitesse volumique horaire (rapport du débit volumique du SRGO au volume du catalyseur) VVH = 2 h⁻¹
- montée en température de 150°C à 220°C à raison de 30°C / heure
- 15 - palier de température à 220°C, maintenu jusqu'à l'obtention de 0,3% en volume d'H₂S dans les gaz de sortie du réacteur ;
- montée en température à 320°C à raison de 30°C/h ;
- palier de 14 heures à 320 °C

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

La durée totale de sulfuration est de 24 heures.

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

5

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

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

10 Cette réaction, mise en oeuvre en présence d'hydrogène, a pour effet de convertir le thiophène en des produits hydrocarbonés tels que le butadiène, le butane, le butène, avec formation simultanée de H_2S . L'activité du catalyseur dans cette réaction est représentative de son activité pour l'hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées.

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

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

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

- un débit d'hydrogène égal à 5,4 N l/heure, et
 - du thiophène à une pression partielle de 3 kPa, correspondant à un débit massique de 1,5 g/h,
- pour une pression totale de 101 kPa.

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

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

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

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

5

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

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

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

15

Tableau 2
Principales propriétés physico-chimiques du gasoil utilisé pour déterminer l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement

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

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

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

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

Tableau 3

Conditions opératoires du test d'activité

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

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

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

dans laquelle

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

5

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

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

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

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

Dans le but de permettre la comparaison entre l'activité résultant de différents traitements d'activation, notamment par rapport à un traitement de référence,

15 l'activité du catalyseur (caractérisée par la constante de vitesse (k)) est exprimée en terme d'activité volumique relative (ou RVA) par la formule suivante :

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

dans laquelle :

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

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

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

25 100 %.

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

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

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

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

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

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

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

On obtient une RWA de 116.

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

25

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

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

30

8

70

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

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

On mesure une RWA en désulfuration du thiophène de 112.

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

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

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

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

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

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

On obtient une RVA de 116.

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

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

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

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

10

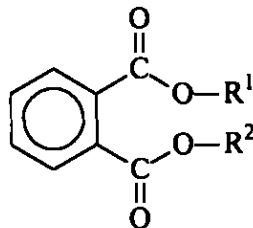
Exemple 9 : Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 8

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

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

REVENDECATIONS

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



dans laquelle les symboles R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

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

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est tel que les symboles R¹ et R² représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5

74

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

ABREGE

Procédé d'imprégnation d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, avec au moins un orthophtalate éventuellement dissous ou dispersé
5 dans un liquide.

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

- a) l' étape d'imprégnation selon le dit procédé, suivie de
 - b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent
10 de sulfuration, et de
 - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène;
- l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant réalisées simultanément.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000768

7.6

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J37/20 B01J37/02 B01J23/882

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C10G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

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

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

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

4 October 2004

Date of mailing of the international search report

08/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000768

77

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000768

7.8

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/000768

79

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

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 7 B01J C10G

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

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

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

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

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/10/2004

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

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

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/000768 80

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	DATABASE WPI Section Ch, Week 199338 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1993-299049 XP002263365 & JP 05 212292 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 24 août 1993 (1993-08-24) abrégé	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/000768

81

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