

Publication au Journal Officiel ~~Oui~~ / Non

N° de recours : T 466/88 - 3.3.2
N° de la demande : 82 400 597.9
N° de la publication : 0 064 429
Titre de l'invention : Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée en présence d'un catalyseur soumis à une présulfuration
Classement: B01J 37/20

D E C I S I O N
du 12 février 1991

Demandeur : Institut Français du Pétrole
Opposant : Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Référence : Hydrotraitement/IFP
CBE Article 56
Mot clé : "Activité inventive (oui) - Amélioration non évidente"

Sommaire



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Beschwerdekammern

Boards of Appeal

Chambres de recours

N° du recours : T 466/88 - 332

D E C I S I O N
de la Chambre de recours technique 3.3.2
du 12 février 1991

Requérante :
(Opposant)

Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
NL - 2596 HR 'S-Gravenhage
PAYS-BAS

Intimée :
(Titulaire du brevet)

Institut Français du Pétrole
4, Avenue de Bois-Préau
F - 92502 Rueil-Malmaison
FRANCE

Décision attaquée :

Décision intermédiaire de la division d'opposition de
l'Office européen des brevets du 6 juillet 1988
concernant le maintien du brevet européen n° 0 064 429
dans une forme modifiée.

Composition de la Chambre :

Président : P.A.M. Lançon
Membres : A.J. Nuss
E.M.C. Holtz

Exposé des faits et conclusions

- I. La demande de brevet n 82 400 597.9 a donné lieu à la délivrance du brevet européen 0 064 429 sur la base de dix revendications.
- II. La requérante a fait opposition à ce brevet et requis sa révocation pour défaut de nouveauté et d'activité inventive. Les motifs d'opposition s'appuyaient sur les documents suivants :
- 1) GB-A-1 324 024
 - 2) Technical Information 79/67, publié par AKZO CHEMIE en 1979.
- III. La Division d'opposition a décidé de maintenir le brevet sous une forme modifiée sur la base des documents indiqués dans la notification faite conformément à la Règle 58(4) CBE, comprenant en tout six revendications dont une revendication de procédé remaniée (revendication 1) (voir point VII ci-dessous).

La Division d'opposition a considéré que les enseignements des documents (1) et (2) ne permettent pas à l'homme du métier d'arriver à un procédé comportant obligatoirement trois paliers de température et dans lequel la différence de température entre le premier et le deuxième palier n'est que de 30 à 50°C. Par ailleurs, dans le document (1), la présulfuration est effectuée en présence d'hydrogène selon un procédé différent dans lequel la durée des paliers dépend de la concentration d'hydrogène sulfuré mesurée dans l'effluent gazeux du réacteur. Le document (2) propose d'utiliser de préférence une coupe saturée d'essence légère de distillation directe ("saturated light straight distillate") c'est-à-dire une coupe ayant un point d'ébullition compris entre environ

90°F (32°C) et 220°F (105°C) et ne contenant qu'une faible quantité de composés aromatiques à savoir environ 1 % ou moins. Ce document ne peut donc inciter l'homme du métier à utiliser une charge de sulfuration contenant au moins 5 % de composés aromatiques. En outre, il est surprenant de constater que la présence des hydrocarbures aromatiques conduit à un catalyseur ayant une activité et une stabilité supérieures à celles obtenues avec un distillat d'hydrocarbures légers et saturés (voir en particulier tableaux III, V et VII du brevet).

- IV. La requérante a formé un recours contre cette décision.
- V. Une procédure orale s'est tenue devant la Chambre le 12 février 1991 en présence de la requérante et de l'intimée (titulaire du brevet).

Les arguments présentés par les parties étaient essentiellement les suivants :

- i) Selon la requérante, l'objet revendiqué est nouveau mais n'implique pas d'activité inventive puisque le document (1) décrit déjà un procédé de présulfuration en plusieurs étapes impliquant notamment un palier de température après toute élévation de température de 25°C, la durée moyenne d'un tel palier étant d'environ 3 à 4 heures. La sulfuration proprement dite a lieu entre 250 et 460°C et comporte en tout huit paliers successifs. Le procédé connu est donc comparable au procédé revendiqué puisqu'il fait état d'au moins 3 paliers de température, d'autant plus que la charge utilisée est un gasoil lourd de Koweït, c'est-à-dire une charge dont l'homme du métier sait qu'elle doit renfermer environ 23 % en poids d'hydrocarbures aromatiques.

Or, une telle proportion en aromatiques est manifestement supérieure à la teneur minimum de 5 % prescrite dans le brevet attaqué et ne diffère pas sensiblement de celle indiquée pour les charges de sulfuration utilisées dans les exemples du brevet, à savoir environ 20 % en poids. Un procédé semblable à trois étapes est également connu du document (2).

Quant aux propriétés du catalyseur obtenu selon le procédé revendiqué, les tableaux produits dans le brevet attaqué ne permettent pas de reconnaître des performances supérieures à celles obtenues avec le procédé connu utilisant H₂S comme agent de sulfuration. En particulier, les tableaux III et V montrent que le procédé revendiqué conduit à une chute de l'activité initiale des catalyseurs qui est tout à fait comparable à celle constatée pour le procédé connu.

- ii) L'intimée a contesté l'analyse faite par la requérante. Selon elle, le document (1) décrit un procédé de présulfuration faisant intervenir deux réacteurs distincts dans lesquels les différentes montées de température entre paliers se font graduellement bien que réalisées de façon saccadée ; elles ne correspondent pas à une montée par paliers dans un seul réacteur telle que revendiquée. Les graphiques 2 et 3 (Evidence E₁) présentés en annexe de la lettre du 2 janvier 1991 montrent bien la différence entre des exemples de réalisation de ce document et le procédé revendiqué. Il ne peut donc être soutenu que dans le procédé connu les montées entre paliers impliquent également des paliers. Comme par ailleurs dans le procédé revendiqué la présence d'aromatiques dans la charge de sulfuration est obligatoire et ne doit pas être inférieure à 5 % en poids, c'est l'apport de la combinaison des

caractéristiques de l'invention qu'il faut apprécier. Or, les tableaux III et V de la description montrent que pour un catalyseur connu cet apport se traduit au minimum par une augmentation réelle de la valeur stabilisée de plus de 2 %.

VI. La requérante demande l'annulation de la décision contestée et la révocation du brevet.

L'intimée demande le rejet du recours et, à titre subsidiaire, le maintien du brevet sous une forme modifiée sur la base de l'un des deux jeux de revendications reçues le 8 janvier 1991.

VII. Les revendications actuelles 1 et 6 du brevet européen dans sa forme modifiée s'énoncent comme suit :

1. - Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée en présence d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement renfermant (a) un support d'alumine ou de silice-alumine et (b) un couple de métaux choisi dans le groupe constitué par les couples nickel-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène et cobalt-molybdène, procédé dans lequel, préalablement à son emploi, le catalyseur d'hydrotraitement est présulfuré par une méthode de sulfuration qui consiste à disposer le catalyseur dans la zone qui sera ultérieurement utilisée comme zone d'hydrotraitement et à le traiter par une charge de sulfuration constituée par un mélange d'au moins un composé sulfuré choisi dans le groupe constitué par le sulfure de carbone, les mercaptans, les composés thiophéniques, les sulfures et les disulfures, et d'une charge hydrocarbonée, le procédé étant caractérisé en ce que la charge de sulfuration est exempte de composés insaturés oléfiniques et dioléfiniques et renferme en poids au moins 5 % d'hydrocarbures aromatiques ou de composés aromatiques, et en ce que, au cours de la

sulfuration du catalyseur, on injecte la charge de sulfuration sur le catalyseur à une température initiale T comprise entre la température ordinaire et 180°C, on élève progressivement la température dans ladite zone, qui ultérieurement sera utilisée comme zone d'hydrotraitement, tout en poursuivant l'injection de la charge de sulfuration jusqu'à une température T' choisie supérieure à 250°C et inférieure à 300°C, on maintient alors, dans un premier stade, la température dans cet intervalle 250-300°C, pendant un temps suffisant pour injecter sur le catalyseur une quantité de soufre comprise entre 0,2 et 2 fois la quantité de soufre correspondant à la transformation complète en sulfures des oxydes que renferme le catalyseur (0,2 à 2 fois la valeur QS/R), on élève progressivement alors la température d'entrée dans ladite zone à une température comprise entre 300 et 340°C et supérieure de 30 à 50°C à la température T' précédemment adoptée, et on poursuit à cette nouvelle température T'', l'injection de la charge de sulfuration de façon à injecter sur le catalyseur une quantité de soufre comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R, on élève à nouveau la température de 20 à 40°C, par rapport à la température T'' et à la température T''' ainsi obtenue, on poursuit l'injection de la charge de sulfuration de façon à injecter une quantité de soufre comprise entre 0,1 et 3 fois la valeur QS/R.

6. - Utilisation du catalyseur présulfuré selon l'une des revendications 1 à 5 pour effectuer, sur la charge d'hydrotraitement, au moins une des réactions choisie dans le groupe constitué par l'hydrogénation de composés aromatiques, l'hydrodésulfuration de composés sulfurés, l'hydrogénolyse de composés azotés et oxygénés et l'hydrotraitement de toute charge d'origine pétrolière ou issue du traitement du charbon.

Les revendications 2 à 5 sont toutes dépendantes de la revendication 1 et concernent des modes de réalisation préférés du procédé selon la revendication 1.

Motifs de la décision

1. Le recours est recevable.
2. L'objet des revendications actuelles 1 à 6 ne s'étend pas au-delà du contenu de la demande telle que déposée à l'origine. En particulier, les caractéristiques techniques de la revendication 1 telle que modifiée au cours de la procédure d'opposition trouvent toutes leur support dans les revendications 1, 2, 3 et 9 initiales. En outre, la reformulation des revendications n'a pas conduit à des associations de caractéristiques qui sortent du cadre de ce qui avait déjà été revendiqué dans le brevet contesté. Les revendications ont donc été formulées de façon à ne pas étendre la protection du brevet tel que délivré.

Par conséquent, les exigences de l'article 123(2) et (3) CBE sont satisfaites, ce qui n'est d'ailleurs pas contesté par la Requérante.

3. Le brevet attaqué concerne un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée en présence d'un catalyseur soumis préalablement à son emploi à une présulfuration en présence d'une charge de sulfuration ainsi que l'utilisation du catalyseur ainsi présulfuré pour le traitement de toute charge d'origine pétrolière ou issue du traitement du charbon.
4. Le document (2) constitue sans conteste l'état de la technique le plus proche. Ce document décrit entre autres un procédé de présulfuration permettant d'obtenir des catalyseurs d'hydrotraitement ayant une activité élevée et

comprenant en tout neuf étapes différentes dont deux paliers de température situés à 250°C (T') et à 340°C (T''). La charge de sulfuration proprement dite consiste en une fraction de pétrole exempte de composés mono- et dioléfiniques et renfermant de préférence 1 % en poids d'un additif sulfuré tel que CS₂, diméthylsulfure, mercaptan ("spiked feedstock"). Toutefois, l'addition de soufre à la charge pétrolière n'est effectuée qu'au moment où le réacteur atteint une température de 250°C. La durée de traitement à chaque palier n'est pas indiquée, mais il est expliqué que cette durée est déterminée en fonction de la concentration d'hydrogène sulfuré dans l'effluent du réacteur. En principe, la présulfuration peut être effectuée avec n'importe quelle charge d'hydrotraitement, cependant on utilise de préférence des coupes saturées d'essence légère de distillation directe ("saturated light straight-run distillates") (voir page 2, ligne 20 à page 3, ligne 4 ; page 3, dernier paragraphe et page 4, ligne 14 à page 5, ligne 17).

Un procédé très semblable est également préconisé pour la sulfuration en présence d'une charge ayant une teneur naturelle en soufre d'au moins 1 % en poids ("non-spiked feedstock"). Cependant, dans ce procédé la présulfuration proprement dite est effectuée à une température de 280°C, la température de sortie du réacteur étant maintenue à moins de 300°C (voir page 4, premier paragraphe ; page 5, ligne 18 et suivantes).

5. Partant de cet art antérieur, le problème technique consistait à trouver un procédé d'hydrotraitement amélioré.

Pour résoudre ce problème, il est proposé, conformément à la revendication 1 actuelle du brevet en question,

d'effectuer l'hydrotraitement en présence d'un catalyseur présulfuré de la façon indiquée préalablement à son emploi (voir point VII ci-dessus).

Les indications figurant dans la description du brevet attaqué et notamment les résultats expérimentaux des tableaux III, V et VII montrent que la solution revendiquée répond bien au problème posé et que le résultat recherché peut être effectivement obtenu de la façon indiquée dans la revendication 1.

6. La requérante n'a pas contesté la nouveauté des revendications actuelles. En effet, aucun des documents cités ne permet de mettre en cause la nouveauté de ces revendications.

Par conséquent, l'objet des revendications 1 à 6 doit être considéré comme nouveau.

7. Il reste à examiner la question de savoir si la solution revendiquée implique une activité inventive.

- 7.1 L'exposé au point 4 ci-dessus montre que dans le document (2) la présulfuration en présence d'un additif sulfuré tel que le diméthyl disulfure est obligatoirement liée à un procédé comprenant deux paliers de température et dans lequel le deuxième palier est de 90°C supérieur au premier. L'addition de soufre n'est effectuée qu'au moment où le réacteur atteint une température de 250°C. En outre, la charge pétrolière utilisée à cette fin n'est pas considérée comme critique ; il est toutefois indiqué qu'on utilise de préférence des coupes d'essence légère de distillation directe. En l'absence d'autres indications permettant de modifier le procédé connu, et s'étant posé le problème de son amélioration, l'homme du métier n'aurait donc pas hésité à mettre en pratique cette incitation concrète avec l'espoir d'obtenir, avec des

coupes légères, des catalyseurs d'hydrotraitement efficaces.

La requérante n'a pas contesté que les coupes légères de distillation directe sont connues pour contenir seulement une faible quantité de composés aromatiques (environ 1 % ou moins), si bien que l'homme du métier devait s'attendre à ce que le procédé connu fournisse les meilleurs résultats avec une charge pétrolière ne contenant pratiquement pas d'aromatiques.

Or, ceci montre que contrairement au brevet attaqué, le document (2) ne suggère ni l'utilisation d'un procédé à plus de deux paliers de température, ni la présence obligatoire d'une quantité importante de composés aromatiques dans la charge de sulfuration. En particulier, le document antérieur ne mentionne pas la possibilité de modifier le procédé de sulfuration de façon à obtenir trois paliers de température assez rapprochés, la différence de température entre le premier et le deuxième palier étant de 30 à 50°C et celle entre le deuxième et le troisième de 20 à 40°C. Quant à la présence d'aromatiques, il est explicitement dit dans le brevet contesté que la charge de sulfuration contient impérativement une proportion pondérale d'hydrocarbures aromatiques ou de composés aromatiques d'au moins 5 % et de préférence comprise entre 5 et 20 % (voir page 2, lignes 37/38).

- 7.2 En outre, il ressort du tableau VII que par rapport à un procédé impliquant trois paliers au stade de présulfuration comme le procédé revendiqué mais réalisé en l'absence de composés aromatiques (procédure P4) l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodésazotation (HDN) réalisées entièrement en conformité avec le procédé revendiqué (procédures P2 et P5 à P7) conduit avec le catalyseur A ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) à une amélioration surprenante des conversions lors de l'hydrotraitement.

En effet, les résultats obtenus après 40 heures de fonctionnement continu sont les suivants : HDS % = 87 contre 91.4, 91.9, 91.3 et 89 ; HDN % = 13 contre 21, 23, 21 et 19. Après 120 heures de fonctionnement en continu, l'absence d'aromatiques au stade de présulfuration conduit au cours de l'hydrotraitement au bouchage de l'installation, alors que le procédé revendiqué n'accuse pratiquement aucune chute des conversions (HDS % = 91, 91.8, 91.2 et 89 ; HDN % = 20.5, 23, 21 et 18.5). A conditions opératoires identiques, ces résultats font donc état d'une augmentation minimum de la conversion HDS d'au moins 2 % et d'une augmentation minimum de la conversion HDN d'au moins 6 %.

De plus, l'essai effectué avec le catalyseur A sulfuré en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré (procédure P₁) montre qu'avec un agent de sulfuration non conforme à celui du brevet attaqué les conversions obtenues avec le procédé à 3 paliers sont bien inférieures à celles obtenues avec le procédé revendiqué (HDS % = 88 et HDN % = 15 après 40 heures ; HDS % = 88 et HDN % = 14 après 120 heures). Par contre, l'essai effectué avec un catalyseur différent (catalyseur D (CoMo/Al₂O₃) n'est manifestement d'aucune utilité dans cette série d'essais comparatifs. Cet essai ne peut ni infirmer ni confirmer les résultats de la série d'essais comparatifs effectués avec le catalyseur A.

Certes, les éléments de cette comparaison ont été tous obtenus avec un procédé qui n'est pas celui décrit dans le document (2), le document considéré comme étant l'état de la technique le plus proche, toutefois cette variante a été délibérément choisie afin de démontrer plus clairement l'effet avantageux attribuable à l'une des caractéristiques distinctives de l'invention revendiquée à savoir la présence d'aromatiques dans la charge de

sulfuration utilisée pour préparer le catalyseur. Or, conformément aux principes énoncés dans la décision antérieure T 35/85 ("Washing compositions/PROCTER", du 16 décembre 1986 non publiée au JO OEB), il ne peut être objecté à une telle comparaison volontaire de la part de la brevetée lorsque cette comparaison est manifestement de nature à montrer de manière convaincante que cet effet est effectivement dû à la caractéristique considérée, ce qui est indubitablement le cas ici. La Chambre en conclut qu'il ne peut être reproché à l'intimée d'avoir effectué des essais comparatifs dans des conditions plus proches de l'invention revendiquée que celles décrites dans l'état de la technique le plus proche.

La Chambre estime par ailleurs qu'il ne peut y avoir de doute que du point de vue quantitatif l'amélioration des conversions mentionnée ci-dessus est suffisamment important pour justifier une activité inventive dès lors qu'elle n'était pas suggérée par l'état de la technique. En effet, dans un procédé industriel conçu pour la production à grande échelle de produits pétroliers tel que l'hydrotraitement, une Chambre a considéré qu'une amélioration même minime du rendement (par exemple 0,5 %) aurait déjà été suffisante pour attribuer une activité inventive au procédé revendiqué (voir décision T 38/84, "Oxydation du toluène/STAMICARBON", JO OEB 1984, 368).

7.3 Comme les essais d'hydrogénation des exemples comparatifs 2 et 4 du brevet attaqué conduisent très sensiblement aux mêmes résultats, les conversions indiquées dans le tableau III sont directement comparables à celles du tableau V réalisées en conformité avec le procédé revendiqué, ce qui n'est pas contesté par la requérante. Or, il ressort de la comparaison de ces deux tableaux que tous les cinq catalyseurs testés conduisent à des valeurs stabilisées plus élevées quand ils sont présulfurés de la façon indiquée dans le brevet attaqué.

Les augmentations sont appréciables et se situent entre + 2.8 % (catalyseur B) et + 16.1 % (catalyseur E). Il est vrai qu'avec le procédé revendiqué la chute de l'activité initiale est du même ordre de grandeur que celle constatée dans les essais comparatifs. Cependant, ceci ne diminue en rien le caractère surprenant de l'augmentation des valeurs stabilisées constatées après une durée de fonctionnement d'au moins 48 heures puisque la comparaison des tableaux III et V montre clairement que le procédé revendiqué conduit dans tous les cas à un catalyseur ayant déjà au départ une activité bien plus élevée que celle obtenue avec un procédé non-conforme à l'invention revendiquée. Par conséquent, ces essais ne peuvent que confirmer les constatations faites au point 7.2 ci-dessus.

- 7.4 Le document (1) décrit un procédé de sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement complètement différent du procédé revendiqué. Ce procédé concerne exclusivement la présulfuration simultanée de catalyseurs contenus dans plusieurs réacteurs différents. Dans ce procédé on sulfure le catalyseur contenu dans le premier réacteur à l'aide d'une charge contenant du soufre et d'un gaz riche en hydrogène. Le ou les catalyseur(s) contenus(s) dans le ou les réacteurs(s) suivant le premier sont sulfurés à l'aide du gaz riche en hydrogène sulfuré obtenu en provenance du premier réacteur. La procédure de présulfuration exécutée dans le premier réacteur comporte obligatoirement deux paliers de température, l'un compris entre 200 et 300°C et l'autre compris entre 300 et 400°C, puisque ce sont les seules températures du procédé maintenues constantes dans le premier réacteur jusqu'à ce que la teneur en hydrogène sulfuré mesurée dans l'effluent gazeux du réacteur atteigne une valeur prédéterminée (au moins 0.1 % en volume). Dans tous les cas, la température de palier est obtenue par élévation progressive de la température (voir page 1, ligne 12 à page 2, ligne 9 ;

page 2, ligne 110 à page 3, ligne 59 ; page 3, lignes 88 à 127 ; exemples 1 et 2 ; figures). Comme par ailleurs les graphiques 2 et 3 (Evidence E1) soumis par l'intimée mettent parfaitement en évidence la différence profonde entre le procédé connu et le procédé de sulfuration du brevet attaqué, la Chambre estime qu'il est suffisamment établi que le procédé connu ne suggère nullement une présulfuration du type revendiqué comprenant obligatoirement trois paliers de température réalisés dans un réacteur unique sans qu'il soit nécessaire d'opérer en présence d'hydrogène.

Toutefois, il n'a pas échappé à la Chambre que dans les exemples 1 et 2 du document (1) un gasoil lourd de Koweit ayant une teneur en soufre d'environ 1.6 % en poids est utilisé et que l'intimée n'a pas contesté qu'un tel gasoil contient environ 23 % en poids d'hydrocarbures aromatiques. Cependant, dans le procédé connu ce gasoil n'est pas utilisé parce qu'il est connu comme contenant une forte teneur en aromatiques, mais parce que le catalyseur est sulfuré à l'aide d'une charge contenant du soufre. En outre, le document antérieur n'entend nullement exclure l'utilisation d'autres produits de distillation pour autant qu'ils contiennent du soufre (voir page 1, lignes 32 et suivantes ; page 2, lignes 82 à 92 ; revendications 1 et 11). Il ne peut donc être prétendu que l'homme du métier aurait reconnu l'intérêt de la présence des composés aromatiques dans la charge de sulfuration d'autant plus que dans le brevet attaqué il n'est nullement indispensable d'utiliser des charges de sulfuration ayant une proportion en aromatiques dépassant 20 % (voir page 2, lignes 37/38).

7.5 Compte tenu de ce qui précède, la Chambre est arrivée à la conclusion que les documents cités par la requérante ne contiennent aucune information susceptible de suggérer à l'homme du métier qu'une sulfuration des catalyseurs

d'hydrotraitement effectuée par un traitement comportant 3 paliers de température en présence d'une charge hydrocarbonée renfermant au moins 5 % en poids de composés aromatiques et au moins un composé sulfuré tel que CS₂, mercaptan, composé thiophénique, sulfure ou disulfure puisse conduire à un procédé d'hydrotraitement amélioré. Dans ces conditions, la solution telle que revendiquée au stade de l'opposition (voir point VII ci-dessus) ne peut être considérée comme évidente. Par conséquent, le procédé revendiqué implique une activité inventive au sens de l'article 56 CBE.

8. Toutes les considérations qui précèdent amènent également à la conclusion que le catalyseur présulfuré obtenu dans le procédé revendiqué présente des caractéristiques nouvelles et inventives, ce qui permet de conclure que la revendication d'utilisation (revendication 6), qui n'a d'ailleurs pas fait l'objet d'objections particulières de la part de la requérante, est acceptable.
9. La Chambre ayant confirmé la décision de la première instance, les requêtes subsidiaires de l'intimée (voir point VI ci-dessus) sont devenues sans objet.

Dispositif

Par ces motifs, il est statué comme suit :

Le recours est rejeté.

Le Greffier :

Le Président :

M. Beer

P.A.M. Lançon