

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 07750

⑤④ Nouveau procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures lourds en présence de métaux réduits.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 G 49/02 // B 01 J 31/14.

②② Date de dépôt..... 15 avril 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 22-10-1982.

⑦① Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, organisme professionnel, résidant en France.

⑦② Invention de : Chan Trinh Dinh, Alain Desvard, Yves Jacquin et Germain Martino.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

- 1 -

La présente invention a pour objet de décrire un nouveau procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures lourds du pétrole, ou obtenus à partir de charbon, dans lequel la réaction a lieu en phase liquide et est catalysée par des systèmes catalytiques complexes de métaux à l'état
5 réduit.

Par hydrocarbures lourds, on entend en particulier des résidus atmosphériques et des résidus sous vide de distillation, des produits pétroliers ou les mélanges d'hydrocarbures provenant du traitement
10 du charbon, en particulier de sa liquéfaction ou de sa pyrolyse ; on entend également les pétroles lourds, provenant des sables bitumineux ou de schiste bitumineux.

Le procédé concerne aussi le traitement de la fraction (maltène)
15 obtenue par désasphaltage des résidus ou mélanges ci-dessus.

Le traitement catalytique de l'invention a pour but l'élimination des polluants comme le soufre et les composés nocifs au stade du raffinage tels que l'azote, l'oxygène, les métaux, en particulier
20 le nickel et le vanadium et les asphaltènes, pour que l'étape ultérieure d'hydrocraquage ou de craquage catalytique de ces résidus lourds en produits légers de valeur, tels qu'essence, gazole, etc... soit possible.

Un autre résultat obtenu dans l'invention est la réduction de la viscosité et l'abaissement du point d'écoulement de la charge d'hydrocarbures.
25

Les systèmes catalytiques complexes utilisés dans la présente invention sont obtenus par réaction, préalable au mélange avec la charge d'hydrocarbures à traiter, renfermant des asphaltènes et/ou des résines, d'au moins un composé organique de métal de transition avec au moins un composé organo-aluminique, la dite réaction étant effectuée dans un solvant hydrocarbure libre d'asphaltène.
30
35

La réaction ci-dessus aboutit à la formation d'un complexe organi-

- 2 -

que, soluble en milieu hydrocarbure, renfermant le métal de transition à un état de valence inférieure par rapport à l'état de valence du même métal dans le composé organique de départ. Les solutions catalytiques ainsi obtenues, une fois préparées, sont très actives quand on
5 les ajoute à une charge lourde d'hydrocarbures.

Le brevet US.4.055.453, décrit un procédé catalytique d'hydrotraitement d'huile d'hydrocarbures contenant des asphaltènes, dans lequel le catalyseur résulte de l'activation de métaux, nickel et vanadium,
10 que contiennent les résidus lourds pétroliers, par addition de triéthylaluminium ou de l'addition de phtalocyanine de vanadyle et de triéthylaluminium directement dans les résidus à traiter.

Les exemples du brevet précité montrent que les catalyseurs décrits
15 sont peu efficaces.

Au contraire, comme il sera démontré plus loin, les catalyseurs utilisés dans la présente invention, catalyseurs à base de métaux réduits, préparés préalablement dans un hydrocarbure ou un mélange
20 d'hydrocarbures, substantiellement libre d'asphaltènes, sont nettement plus actifs. Cette différence de comportement peut s'expliquer comme suit : on constate que le triéthylaluminium se décompose violemment au contact des asphaltènes lorsqu'on l'ajoute dans les produits lourds, avec dégagement gazeux et échauffement notable. Le
25 mélange ne permet plus la réduction de composés organiques. Les métaux réduits, utilisés comme catalyseurs d'hydrotraitement dans la présente invention, doivent donc être synthétisés préalablement, à part, dans des hydrocarbures exempts d'asphaltènes, avant leur utilisation. A titre d'exemple de tels hydrocarbures, on peut mentionner
30 les hydrocarbures saturés et les hydrocarbures aromatiques. On préfère les hydrocarbures ou les fractions d'hydrocarbures ayant un point ou un domaine normal d'ébullition situé entre 30 degrés centigrades et 250 degrés centigrades. On peut donc utiliser, par exemple, une fraction C₅, une fraction gasoline, une fraction naphta, une
35 fraction kérosène ou même une huile désasphaltée (fraction maltène).

- 3 -

Les composés organiques de métaux de transition, utilisés pour la préparation des solutions catalytiques de l'invention, sont par exemple, les acétylacétonates de fer, nickel et/ou cobalt, ou les sels de métaux des acides organiques carboxyliques ayant, par exemple, 1 à 22 atomes de carbone (de préférence 5 à 20), notamment les naphtéates, les octoates, les éthyl-2 hexanoates, les résinates, les stéarates, et les oléates, de fer, molybdène, tungstène, nickel, cobalt et/ou vanadium. On peut aussi utiliser des alkylphosphates ou des arylphosphates, par exemple, ceux des métaux suivants, fer, cobalt, nickel, vanadium, tungstène et/ou molybdène.

Plus généralement, les métaux qui peuvent entrer dans la composition de ces catalyseurs sont choisis dans les groupes Ib, IIb, IVa à VIIa et VIII (classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).

On peut aussi utiliser des associations de plusieurs métaux, et de préférence : cobalt-molybdène et nickel-molybdène.

L'agent réducteur est un composé organo-aluminique, répondant, de préférence, à la formule générale $Al R' R'' R'''$ dans laquelle les radicaux R' , R'' , R''' , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés ou alkoxy monovalents, contenant chacun par exemple de 1 à 20 atomes de carbone, l'un au moins étant un radical hydrocarboné ou alkoxy. Les composés organo-aluminiques particulièrement préférés sont le triéthylaluminium et le triisobutyl aluminium, à cause de leur grande disponibilité commerciale.

On peut préparer le catalyseur à la température ordinaire, environ 20°C ou au-dessous (par exemple à 0°C) et jusqu'à, par exemple, 200°C. Toutefois, on préfère procéder à des températures de 80 à 150°C.

La réaction entre le composé de métal et le réducteur se traduit habituellement par un dégagement gazeux. La fin de réaction est caractérisée par l'arrêt de dégagement gazeux. Généralement, la

réaction est terminée au bout d'une dizaine de minutes. Mais un prolongement de la durée de la réduction n'affecte pas les qualités du catalyseur.

- 5 La préparation doit se faire en atmosphère inerte, par exemple argon, azote ou hydrogène, en raison de la sensibilité du réducteur à l'oxygène de l'air.

- 10 Le composé réducteur peut être utilisé, soit pur, soit en solution, par exemple, dans un hydrocarbure ou dans un éther.

Le mode de préparation n'est pas critique ; on peut soit verser le réducteur sur une solution de composé de métal soit faire l'inverse.

15

- Dans le cas de préparation de catalyseurs plurimétalliques, on peut soit réduire un mélange de composés de métaux, soit réduire l'un des composés de métaux puis ajouter le ou les autres composés de métaux et les réduire à leur tour. En cas d'emploi de deux métaux catalytiques distincts, le rapport des quantités atomiques entre les deux métaux peut être compris entre 0,01 : 1 et 50 : 1, de préférence entre 0,1 : 1 et 10 : 1.
- 20

Des exemples de catalyseurs sont les suivants :

25

- acétylacétonate de fer + triisobutyl aluminium (Al/Fe = 5),
- éthyl-2 heptanoate de nickel + dihydrure de mono-éthoxy aluminium (Al/Ni = 4),
- stéarate de cobalt + monohydrure de di-méthoxy aluminium (Al/Co = 3,5),
- 30 - naphténate de molybdène + monohydrure de diéthylaluminium (Al/Mo = 3),
- octoate de fer + octoate de nickel + naphténate de molybdène + triéthylaluminium (Al/Fe + Ni + Mo = 3).

- 35 D'autres exemples seront donnés ci-après.

En général, la proportion du catalyseur frais, exprimée en poids de métal du composé de métal de transition par poids de charge de résidu lourd à traiter, peut varier, par exemple entre 20 et 10.000 ppm, de préférence entre 100 et 5.000 ppm en poids.

5

Le catalyseur peut être mélangé à la charge d'hydrocarbures avant ou au cours de son chauffage ou être incorporé à cette charge déjà portée à la température d'hydrotraitement; on préfère toutefois cette dernière façon d'opérer.

10

On peut également incorporer la solution catalytique à un support, par exemple, l'alumine, la silice, la silice-alumine ou le charbon, en procédant par exemple par imprégnation. Le support imprégné peut être ensuite utilisé, par exemple, en lit fixe, mobile, dispersé ou fluide. La teneur en métal (en métaux) ainsi déposé(s) peut être, par exemple, de 1 à 50 % en poids.

15

La température d'hydrotraitement peut se situer entre 250 et 500°C, de préférence entre 320 et 450°C.

20

La pression totale de travail peut se situer entre 20 et 350 bars, de préférence entre 90 et 200 bars.

La réaction d'hydrotraitement peut se faire en présence d'hydrogène ou en présence d'un mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène.

25

Si on le désire, on peut présulfurer la solution catalytique, par exemple avec du sulfure d'hydrogène, avant de la mélanger à la charge d'hydrocarbures. Ceci provoque l'apparition d'une phase solide finement dispersée, elle-même douée de propriétés catalytiques.

30

Au terme de la réaction d'hydrotraitement, on peut séparer les produits de la réaction par tout moyen approprié ; en particulier les hydrocarbures liquides peuvent être séparés du catalyseur par décantation, filtration, centrifugation ou par tout moyen équivalent.

35

Méthodes d'analyses et expression des résultats.

- Par asphaltènes, on désigne la fraction de produits lourds qui précipite par addition de n-heptane dans les conditions de la norme NF T60115.

5

La conversion d'asphaltène est exprimée et calculée de la façon suivante :

$$\% \text{ HDA} = \frac{A_o - A}{A_o} \times 100$$

10

A_o : pourcentage d'asphaltène de la charge initiale.

A : pourcentage d'asphaltène restant déterminé dans la phase liquide de l'échantillon prélevé, après décantation ou centrifugation.

15

- Par résine, on désigne la fraction de produits lourds précipités par addition d'isopropanol après élimination préalable d'asphaltènes. Les conditions de détermination sont semblables à celles décrites dans la norme NF T60115.

20

La conversion de résine est exprimée en % HDR et calculée de façon semblable à celle des asphaltènes :

$$\% \text{ HDR} = \frac{R_o - R}{R_o} \times 100$$

25

R_o : teneur initiale en résine

R : teneur finale en résine

30

- L'hydrodésulfuration est exprimée en % HDS :

$$\% \text{ HDS} = \frac{S_o - S}{S_o} \times 100$$

35

- 7 -

So : pourcentage de soufre dans la charge initiale

S : pourcentage de soufre restant dans l'échantillon prélevé.

- 5 - Les métaux (nickel et vanadium) sont déterminés par adsorption atomique et leur élimination est exprimée de la même façon :

$$\% \text{ HDNi} = \frac{\text{Ni}_0 - \text{Ni}}{\text{Ni}_0} \times 100$$

10
$$\% \text{ HDV} = \frac{\text{V}_0 - \text{V}}{\text{V}_0} \times 100$$

Ni_0, V_0 : teneurs en nickel et vanadium dans la charge initiale

- 15 Ni, V : teneurs en nickel et vanadium dans la phase liquide de l'échantillon prélevé, décanté.

20 Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter. Dans ces exemples, on opère à l'abri de l'air.

EXEMPLE 1.

25 On traite un résidu sous vide de Cabimas, dilué par 20 % de son poids de gas-oil afin de réduire la viscosité et on chasse l'oxygène dissous par mise sous vide pendant environ une trentaine de minutes.

L'analyse du mélange résultant est donnée dans le tableau 1.

30 Préparation du catalyseur au fer : la solution catalytique homogène est obtenue en réduisant 35,27 grammes de naphténate de fer, en solution dans du white-spirit, titrant 5,67 % en poids de fer (produit commercial utilisé comme siccatif pour peintures et vernis) par 12,05 g de triéthylaluminium, sous atmosphère argon, à 100°C, pendant une trentaine de minutes (Al/Fe = 3).

35 Cette solution est utilisée à raison de 10.000 ppm (poids de fer par

poids d'huile lourde).

On introduit la charge d'hydrocarbures et la solution catalytique dans un autoclave en opérant en atmosphère d'argon. Après avoir réglé la pression d'hydrogène à 30 bars, on met l'agitation et le chauffage en route. Au bout d'environ 40 minutes, on atteint la température de réaction de 390°C, température que l'on maintient ensuite constante. On maintient la pression à 90 bars par addition périodique d'hydrogène.

10

Au bout de 6 heures de réaction, on arrête l'expérience. Un échantillon est prélevé. Les résultats d'analyses résumés dans le tableau 1, par comparaison avec ceux des essais des exemples 2, 3, 4 et 5 montrent que le fer réduit par le triéthylaluminium est nettement plus actif que le métal non réduit ou réduit directement dans la charge d'hydrocarbures contenant des asphaltènes.

15

EXEMPLE 2. (comparaison).

On répète les opérations de l'exemple 1, excepté qu'on ne met pas de catalyseur. On ne constate aucune démétallation, seulement une légère augmentation de la quantité d'asphaltène. Résultats dans le tableau 1.

20

EXEMPLE 3. (comparaison).

On répète les opérations de l'exemple 1, excepté qu'au lieu de naph-ténate de fer réduit, on utilise 10.000 ppm (calculée en fer) de naph-ténate de fer non réduit (on n'a pas utilisé de triéthylaluminium). Résultats dans le tableau 1. On note une légère augmentation de la teneur en asphaltène. La démétallation est beaucoup plus faible que dans l'exemple 1.

25

30

EXEMPLE 4. (comparaison).

On procède comme dans l'exemple 1 ; cependant on n'utilise pas de naph-ténate de fer mais uniquement du triéthylaluminium à la concentration de 15.000 ppm en poids d'aluminium. Résultats dans le tableau I. Par comparaison avec l'exemple 1, les résultats sont nette-

35

sont moins bons.

EXEMPLE 5. (comparaison).

5 Dans cet exemple, on utilise les mêmes quantités de naphthénate de fer
et de triéthylaluminium que dans l'exemple 1 mais ces deux composés
sont introduits l'un après l'autre, dans l'ordre ci-dessus, directe-
ment dans l'huile lourde de Cabimas. On obtient des résultats nette-
ment inférieurs à ceux obtenus avec le catalyseur de fer réduit,
10 préparé préalablement dans les conditions décrites dans l'exemple 1,
avant l'introduction dans la charge. Résultats dans le tableau 1.

EXEMPLE 6.

15 On renouvelle exactement l'exemple 1 mais la durée de réaction est
deux fois plus longue. On n'arrête l'expérience qu'au bout de 12 heu-
res de réaction. Les résultats d'analyse (tableau 2) montrent que
les réactions d'hydrotraitement se poursuivent normalement pour at-
teindre les taux de conversion élevés, aux environs de 90 %.

20 D'autre part, l'hydrotraitement transforme la charge initiale en
produit final beaucoup plus fluide. Il y a notamment abaissement
considérable de viscosité comme le montrent les mesures comparatives
ci-dessous (tableau 3).

TABLEAU 1

HYDROTRAITEMENT DU RESIDU DE CABIMAS

- 5 Le résidu de Cabimas est dilué avec 20 % de gazole ; le mélange obtenu contient en poids :
 10,7 % d'asphaltène ; 13,2 % de résine ; 2,3 % de soufre ;
 nickel = 60 ppm ; vanadium : 470 ppm
- 10 Température d'hydrotraitement : 390°C
 Pression totale de travail : 90 bars
 Durée de réaction : 6 heures

ex.	% HDA	% HDR	% HDS	% HDNi	% HDV	CATALYSEURS	QUANTITE DE CATALYSEUR (ppm)
15 1	45	70	27	56	58	Naphténate de fer + $Al(C_2H_5)_3$	10.000 ppm de fer + 15.000 ppm d'Al
20 2	0 (légère augmentation)	-	10,5	0	0	Néant	0
3	idem	76,7	18	11	14,5	Naphténate de fer	10.000 ppm fer
25 4	8,7	77	16,1	12	16,5	$Al(C_2H_5)_3$	15.000 ppm d'Al
30 5	6,0	-	19	13	17	Addition successive de naphténate de fer et de triéthylaluminium dans le résidu cabimas avec 10.000 ppm de fer et 15.000 ppm d'Al.	

TABLEAU 2

5	EX.	DUREE DE REACTION (HEURES)	% HDA	% HDR	% HDS	% HDNi	% HDV
	1	6	45	70	27	56	58
10	6	12	66	83,2	39,6	89	88,3

TABLEAU 3

5		VISCOSITE 50°C (m ² /s)	DENSITE 50°C	POINT D'ECOU- LEMENT °C
	Charge initiale (avant hydrotraitement)	15,3 10 ⁻⁴	0,967	+ 9
10	Produit final (après hydrotraitement)	6,0 10 ⁻⁶	0,90	- 50

On constate enfin que le catalyseur soluble, introduit initialement dans la charge de Cabimas, se transforme au cours de l'hydrotraitement en poudre sulfurée très fine. Il ne reste pratiquement plus de fer réduit soluble dans la phase liquide du produit final ; en effet, on ne retrouve plus, par adsorption atomique, qu'une teneur en fer inférieur à 2 ppm par rapport à 10.000 ppm au départ.

EXEMPLE 7.

On dilue le produit de l'exemple précédent avec 200 ml de toluène puis on filtre la solution résultante sur filtre micropore 0,45 micron. La fine poudre ainsi recueillie est remise dans l'autoclave, avec le filtre et avec une nouvelle charge de résidu de Cabimas. On reconduit alors exactement l'hydrotraitement comme décrit dans l'exemple 1. Au bout de 6 heures de réaction, les analyses de l'échantillon prélevé donnent :

30	% HDA = 38	% HDS = 33	% HDNi = 45
	% HDR = 72		% HDV = 51

Ces résultats montrent peu de différence comparativement avec ceux de l'exemple 1 et confirment les résultats obtenus, en poursuivant l'hydrotraitement jusqu'à 12 heures comme décrit dans l'exemple 6.

Ceci montre l'intérêt et la possibilité de recyclage de catalyseur séparé soit par simple décantation soit par centrifugation soit par toute autre méthode de séparation liquide-solide divisé.

5 EXEMPLE 8.

On reproduit l'essai d'hydrotraitement de l'exemple 1, excepté que l'on sulfure, au moyen de sulfure d'hydrogène, la solution catalytique obtenue par réduction de naphténate de fer avec le triéthylaluminium ($Al/Fe = 3$), avant de mélanger cette solution avec la charge d'hydrocarbures.

Les dosages de l'échantillon prélevé, au bout de 6 heures de réaction donnent :

15	% HDA = 47	% HDS = 43	% HDNi = 53
	% HDR = 75		% HDV = 57

Ces résultats montrent qu'on peut obtenir un catalyseur très actif par sulfuration par H_2S de la solution catalytique homogène.

20

EXEMPLE 9.

On reproduit l'essai d'hydrotraitement de l'exemple 1, excepté que l'hydrocarbure lourd à traiter est un mélange provenant de l'extraction à la vapeur d'eau des sables asphaltiques d'Athabasca (Canada) et que le catalyseur utilisé est un catalyseur homogène supporté, obtenu en imprégnant un support d'alumine macroporeuse (volume poreux = $1\text{ cm}^3/\text{g}$, surface spécifique = $100\text{ m}^2/\text{g}$) au moyen de la solution homogène de fer réduit ($Al/Fe = 3$).

30 Avec 50 g de ce catalyseur solide contenant 1,26 % en poids de fer, préalablement sulfuré par H_2S , les résultats ci-dessous montrent que le fer réduit par le triéthylaluminium, mis sur support, est également très actif. L'analyse de l'échantillon prélevé au bout de 6 heures de réaction donne :

35	% HDA = 35	% HDS = 32	% HDNi = 49
	% HDR = 72		% HDV = 54

EXEMPLE 10.

On procède à l'hydrotraitement du résidu sous vide de Cabimas comme dans l'exemple 1 mais la quantité de fer réduit utilisé est beaucoup plus faible, 600 ppm en poids de fer au lieu de 10.000 ppm (Al/Fe = 3).

5 Au bout de 12 heures de réaction, à 410°C, les résultats d'analyses donnent :

% HDA = 18

% HDS = 15

% HDNi = 22

% HDV = 26

10

EXEMPLE 11.

On effectue deux essais comparatifs, selon la technique décrite dans l'exemple 1 mais les catalyseurs utilisés sont à base de molybdène : le premier est le naphténate de molybdène non réduit, le second est le naphténate de molybdène réduit par le triéthylaluminium (Al/Mo = 3). Les résultats sont résumés dans le tableau 4.

15

TABLEAU 4

MOLYBDENE = 8.000 ppm en poids

20

CATALYSEUR	% HDA	% HDR	% HDS	% HDNi	% HDV	DUREE DE REACTION (heures)
Naphténate de Mo	27	75	29	15	19,2	6
Naphténate de Mo +	46,6	79,5	39,1	69,3	71	6
30 Al(C ₂ H ₅) ₃	54	90,1	45,6	82,8	87,5	12

25

30

On constate que le catalyseur réduit est nettement plus actif, surtout en ce qui concerne la déméallation.

35

EXEMPLE 12.

On répète l'essai décrit dans l'exemple 1, mais le catalyseur est du vanadium réduit, obtenu par réduction de l'octylphosphate de vanadium par le triéthylaluminium ($Al/V = 3$).

5

La concentration en vanadium réduit est de 9.200 ppm en poids.

Après 6 heures de réaction, les analyses donnent :

10	% HDA = 63,2	% HDS = 36,5	% HDNi = 87,5
	% HDR = 85,6		% HDV = 86,1

Le vanadium, réduit par le triéthylaluminium, est donc un catalyseur très actif en hydrotraitement des résidus.

15

EXEMPLE 13.

On reproduit l'essai de l'exemple 1 mais le catalyseur est de l'octo-ate de nickel réduit par le triéthylaluminium ($Al/Ni = 3$). Concentration de nickel utilisée = 10.000 ppm en poids.

20

On a obtenu les résultats suivants :

% HDA = 22	% HDS = 18,5	% HDNi = 18
% HDR = 45		% HDV = 21

25

EXEMPLE 14.

On reproduit l'essai de l'exemple 1 mais le catalyseur est de l'octo-ate de cobalt réduit par le triéthylaluminium ($Al/Co = 3$).

30 Concentration de cobalt utilisée = 8.900 ppm en poids.

Après 6 heures de réaction, les analyses donnent :

35	% HDA = 23	% HDS = 21	% HDNi = 20,5
	% HDR = 46		% HDV = 26

EXEMPLE 15.

On renouvelle l'essai de l'exemple 1 mais le catalyseur utilisé est une solution obtenue par réduction au moyen de triéthylaluminium d'un mélange de naphténate de molybdène et d'octoate de cobalt, avec
5 Al/Mo + Co = 3 et Mo/Co = 3 de rapports atomiques.

Avec une concentration de Mo + Co égale à 3.000 ppm en poids, les analyses de l'échantillon prélevé, au bout de 6 heures de réaction
10 donnent :

% HDA = 39	% HDS = 27	% HDNi = 49,5
% HDR = 68		% HDV = 53

Cet exemple montre donc que la solution catalytique d'un mélange
15 de deux sels, dans ce cas de cobalt et de molybdène, réduit par le triéthylaluminium peut donner un catalyseur très actif en hydro-traitement des résidus lourds.

EXEMPLE 16.

20 On répète l'essai décrit dans l'exemple 1 mais le catalyseur utilisé est une solution obtenue par réduction d'octoate de nickel et de naphténate de molybdène au moyen de triisobutylaluminium avec les rapports atomiques suivants :

25 Mo/Ni = 3 et Al/Mo + Ni = 3

On utilise ce catalyseur à une concentration égale à 3.200 ppm en poids ; les analyses du produit de fin de réaction, au bout de 6
30 heures donnent :

% HDA = 35	HDS = 31	% HDNi = 59	% HDV = 60,5
------------	----------	-------------	--------------

EXEMPLE 17.

35 On répète l'essai décrit dans l'exemple 1 mais le catalyseur est un mélange d'octoate de nickel et d'octoate de fer, réduit par le

triéthylaluminium avec les rapports atomiques suivants :

$$\text{Ni/Fe} = 3 \quad \text{et} \quad \text{Al/Fe} + \text{Ni} = 3$$

- 5 Avec une concentration de métaux, nickel plus fer, égale à 4.000 ppm en poids, l'analyse de la phase liquide de réaction, au bout de 6 heures, donne :

$$\% \text{HDA} = 28 \quad \% \text{HDS} = 27 \quad \% \text{HDNi} = 32 \quad \% \text{HDV} = 34$$

10

EXEMPLE 19.

On recommence l'essai décrit dans l'exemple 1 mais le catalyseur est du naphtéate de molybdène réduit par le triéthylaluminium ($\text{Al/Mo} = 3$). Le mélange d'hydrocarbures lourds est un produit issu de l'hydroliqué-

15 faction du charbon. Les caractéristiques de la charge et du produit, après 6 heures de réaction, avec 7.000 ppm en poids de molybdène sont indiquées dans le tableau ci-dessous. On constate en fin de réaction une augmentation de la fluidité du produit.

20

<u>CONDITIONS OPERATOIRES</u> : T = 390°C		Durée : 6 heures	
P = 150 bars			
25	<u>Analyse élémentaire (% poids)</u>	Charge non traitée.	Produit traité
	C	88,6	90
	H	6,73	7,36
	O	2,16	1,18
30	N	0,99	0,52
	S	1,52	0,86

EXEMPLE 20.

- 35 On répète l'essai décrit dans l'exemple 1 mais le catalyseur est du stéarate de tungstène réduit par le triéthylaluminium ($\text{Al/W} = 3$).

Les sels organiques de tungstène étant peu courants, le stéarate de tungstène utilisé est obtenu par réaction de l'hexacarbonyle de tungstène avec de l'acide stéarique.

- 5 La concentration en tungstène réduit est de 7800 ppm en poids.

Après 6 heures de réaction, on a obtenu les résultats suivants :

	% HDA = 43,5	% HDS = 38,2	% HDNi = 67
10	% HDR = 77,5		HDV = 65,8

REVENDECATIONS

- 5 1) Procédé d'hydrotraitement d'une charge lourde d'hydrocarbures, contenant des asphaltènes et/ou des résines, en phase liquide, dans lequel on met la dite charge et de l'hydrogène au contact d'un catalyseur, dans des conditions d'hydrotraitement, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur préparé par mise en réaction
- 10 préalable, dans un hydrocarbure, d'au moins un composé organique de métal de transition, avec au moins un composé organo-aluminique, en l'absence d'asphaltène, le métal du composé organique étant le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le rhénium, le fer, le ruthénium, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc et/ou l'étain.
- 15 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé organique de métal de transition est, au moins en partie, choisi parmi les composés organiques du fer, du nickel, du cobalt, du molybdène, du tungstène et du vanadium.
- 20 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé organique du métal de transition est un acétylacétonate ou un carboxyle dont chaque reste carboxylique renferme 1 à 22 atomes de carbone.
- 25 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le composé organo-aluminique répond à la formule $Al R' R'' R'''$ dans laquelle l'un au moins des radicaux R' , R'' et R''' est un radical monovalent d'hydrocarbure ou un radical alkoxy et les autres sont choisis parmi l'hydrogène, les radicaux monovalents d'hydrocarbures et les radicaux alkoxy.
- 30 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la quantité de catalyseur frais est de 20 à 10.000 parties en poids, exprimée en poids de métal de transition, par
- 35

million de parties en poids des hydrocarbures à hydrotraiter.

- 5 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le rapport entre les quantités atomiques de l'aluminium du composé organo-aluminique et du métal ou des métaux du composé organique de métal de transition est compris entre 0,1:1 et 15:1.
- 10 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel, comme composés de métaux de transition, on utilise un mélange de composés organiques de molybdène et de cobalt ou un mélange de composés organiques de molybdène et de nickel et/ou un mélange de composés organiques de nickel et de tungstène.
- 15 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on prépare le catalyseur en l'absence d'oxygène.
- 20 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la préparation du catalyseur est effectuée à une température de 0 à 200°C.
- 10) Procédé selon la revendication 9, dans lequel la température de préparation du catalyseur est de 80 à 150°C.
- 25 11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le catalyseur, avant mélange avec la charge lourde d'hydrocarbures, est soumis à un traitement de sulfuration.
- 30 12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel on sépare le catalyseur du produit hydrocarboné de l'hydrotraitement et on le recycle.

- 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le catalyseur est préparé sous forme de solution dans un hydrocarbure puis est mis sur support.
- 5 14) Procédé selon la revendication 13, dans lequel le catalyseur mis sur support, est utilisé en lit fixe.