

(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  
3 novembre 2016 (03.11.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/173760 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
*B01J 31/04* (2006.01) *B01J 23/882* (2006.01)  
*B01J 37/20* (2006.01) *C10G 45/50* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/055329

(22) Date de dépôt international :  
11 mars 2016 (11.03.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1553913 30 avril 2015 (30.04.2015) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1  
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison (FR).

(72) Inventeur : CARRETTE, Pierre-Louis; 0027 Rue des  
Granges, 69005 Lyon (FR).

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, — avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title :  $\Gamma$ -KETOVALERIC ACID-BASED CATALYST AND USE THEREOF IN A HYDROPROCESSING AND/OR HYDROCRACKING METHOD

(54) Titre : CATALYSEUR A BASE D'ACIDE  $\gamma$ -CETOVALERIQUE ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE

(57) Abstract : The invention relates to a catalyst comprising an alumina or silica or silica-alumina support, at least one group VIII element, at least one group VIB element and  $\gamma$ -ketovaleric acid. The invention also relates to the method for preparing said catalyst and the use thereof in a hydroprocessing and/or hydrocracking method.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et de l'acide  $\gamma$ -cétovallérique. L'invention concerne également le procédé de préparation dudit catalyseur et son utilisation dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.



WO 2016/173760 A1

## **CATALYSEUR A BASE D'ACIDE $\gamma$ -CETOVALERIQUE ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE**

L'invention concerne un catalyseur additivé à l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, sa méthode de préparation et son utilisation dans le domaine de l'hydrotraitement et/ou de  
5 l'hydrocraquage.

Habituellement, un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but d'éliminer les composés soufrés ou azotés contenus dans celles-ci afin de mettre par exemple un produit pétrolier aux spécifications requises (teneur en soufre, teneur en aromatiques etc..) pour une application donnée (carburant  
10 automobile, essence ou gazole, fioul domestique, carburéacteur). Il peut également s'agir de prétraiter cette charge afin d'en éliminer les impuretés ou de l'hydrogéner avant de lui faire subir différents procédés de transformation pour en modifier les propriétés physico-chimiques, tels que par exemple les procédés de reformage, d'hydrocraquage de distillats sous vide, de craquage catalytique,  
15 d'hydroconversion de résidus atmosphériques ou sous vide. La composition et l'utilisation des catalyseurs d'hydrotraitement sont particulièrement bien décrites dans l'article de B. S Clausen, H. T. Topsøe, et F.E. Massoth, issu de l'ouvrage Catalysis Science and Technology, volume 11 (1996), Springer-Verlag.

Le durcissement des normes de pollution automobile dans la communauté  
20 européenne (Journal Officiel de l'Union européenne, L76, 22 mars 2003, Directive 2003/70/CE, pages L76/10-L76/19) a contraint les raffineurs à réduire très fortement la teneur en soufre dans les carburants diesel et les essences (au maximum 10 parties par million poids (ppm) de soufre au 1<sup>er</sup> janvier 2009, contre 50 ppm au 1<sup>er</sup> janvier 2005). Par ailleurs, les raffineurs se trouvent contraints  
25 d'utiliser des charges de plus en plus réfractaires aux procédés d'hydrotraitement d'une part parce que les bruts sont de plus en plus lourds et contiennent par conséquent de plus en plus d'impuretés, d'autre part du fait de l'augmentation des procédés de conversion dans les raffineries. En effet, ceux-ci génèrent des coupes plus difficiles à hydrotraiter que les coupes directement issues de la

distillation atmosphérique. Par plus difficile à hydrotraiter, on entend habituellement des températures de fonctionnement plus élevées pour atteindre une même teneur en soufre dans l'effluent, et par voie de conséquence des durées de cycle qui peuvent être réduites. Ces charges nécessitent des catalyseurs possédant des fonctions hydrodésulfurantes et hydrogénantes  
5 fortement améliorées par rapport aux catalyseurs traditionnels.

En outre, les procédés de conversion comme le craquage catalytique ou l'hydrocraquage utilisent des catalyseurs possédant une fonction acide, ce qui les rend particulièrement sensibles à la présence d'impuretés azotées, et  
10 particulièrement de composés azotés basiques. Il est donc nécessaire d'utiliser des catalyseurs de prétraitement de ces charges de façon à enlever ces composés.

Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques comprennent généralement un support d'oxyde et une phase active à base de métaux des groupes VIB et VIII  
15 sous leurs formes oxydes ainsi que du phosphore. La préparation de ces catalyseurs comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux et du phosphore sur le support, suivie d'un séchage et d'une calcination permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant leur utilisation dans une réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont  
20 généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active.

L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer leur activité a été préconisé par l'Homme du métier, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés  
25 additifs».

De nombreux documents décrivent l'utilisation de différentes gammes de composés organiques en tant qu'additifs, tels que des composés organiques contenant de l'azote et/ou des composés organiques contenant de l'oxygène.

Une famille de composés maintenant bien connue de la littérature concerne les  
30 composés azotés chélatants (EP0181035, EP1043069 et US6540908) avec, à

titre d'exemple, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine ou l'acide nitrilotriacétique (NTA).

Dans la famille des composés organiques contenant de l'oxygène, l'utilisation de mono, -di- ou polyalcools éventuellement éthérifiés est décrite dans les documents  
5 WO96/41848, WO01/76741, US4012340, US3954673, EP601722, et WO2005/035691. L'art antérieur évoque plus rarement des additifs comportant des fonctions ester (EP1046424, WO2006/077326).

On trouve aussi plusieurs brevets qui revendiquent l'utilisation d'acides carboxyliques (EP1402948, EP0482817). En particulier, dans le document  
10 EP0482817, l'acide citrique, mais aussi les acides tartrique, butyrique, hydroxyhexanoïque, malique, gluconique, glycérique, glycolique, hydroxybutyrique ont été décrits. La spécificité réside dans le séchage qui doit être conduit à une température inférieure à 200°C. Cependant, aucun des documents portant sur les acides carboxyliques ne décrit l'utilisation de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.

15 Quels que soient les composés choisis, les modifications induites ne permettent pas toujours d'accroître suffisamment les performances du catalyseur pour faire face aux spécifications concernant les teneurs en soufre et/ou azote des carburants. De plus, il est souvent très compliqué de procéder à leur déploiement industriel tant les méthodes sont complexes à mettre en œuvre.

20 En conséquence, il ressort comme indispensable, pour les fabricants de catalyseurs, de trouver de nouveaux catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage à performances améliorées.

### **Résumé**

L'invention concerne un catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de  
25 silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.

La demanderesse a en effet constaté que l'utilisation de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique en tant qu'additif organique sur un catalyseur contenant au moins un élément du

groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB, permettait d'obtenir un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage montrant des performances catalytiques améliorées.

En effet, le catalyseur selon l'invention montre une activité augmentée par rapport  
5 aux catalyseurs non additivés et aux catalyseurs séchés additivés connus. Typiquement, grâce à l'augmentation de l'activité, la température nécessaire pour atteindre une teneur en soufre ou azote souhaitée (par exemple 10 ppm de soufre dans le cas d'une charge gazole, en mode ULSD ou Ultra Low Sulfur Diesel selon la terminologie anglo-saxonne) peut être baissée. De même, la stabilité est  
10 augmentée, car la durée de cycle est prolongée grâce à la réduction de température nécessaire.

Le catalyseur selon la présente invention est en plus facile à préparer du fait d'une solubilité élevée de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique dans l'eau ou tout autre solvant polaire protique. En outre, le catalyseur selon l'invention peut être préparé à partir d'une  
15 matière première issue de la biomasse contenant de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique tout en restant à un coût de revient acceptable ou même avantageux selon la méthode de préparation choisie.

Selon une variante, la teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du  
20 catalyseur, la teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur. Selon une variante, le rapport molaire élément du groupe VIII sur élément du groupe VIB dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,8.

Selon une variante, le catalyseur contient en outre du phosphore, la teneur en  
25 phosphore étant comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en  $P_2O_5$  par rapport au poids total du catalyseur et le rapport phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05.

Selon une variante, la teneur en acide  $\gamma$ -cétovalérique est comprise entre 1 et 35 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

Selon une variante, le catalyseur contient en outre un composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Selon cette variante, le composé organique est de préférence choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une

5 fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide. De préférence, il est choisi parmi le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide citrique, le diméthylformamide, la bicine, ou la tricine.

10 Selon une variante, le support contient de 0,1 à 50% poids de zéolithe.

Selon une variante, le catalyseur est au moins partiellement sulfuré.

L'invention concerne également le procédé de préparation dudit catalyseur comprenant les étapes suivantes :

a) on met en contact au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au

15 moins un composant d'un élément du groupe VIII, de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, ou on met en contact un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au

20 moins un composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore avec de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,

b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement.

25 Selon une variante, l'étape a) est l'étape suivante :

a') on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement du phosphore de manière à obtenir un précurseur de

30 catalyseur.

Selon une autre variante, l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- 5 a1) on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore pour obtenir un support imprégné,
- a2) on sèche le support imprégné obtenu à l'étape a1) à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché, et optionnellement on calcine le support imprégné séché pour obtenir un support imprégné calciné,
- 10 a3) on imprègne le support imprégné séché et éventuellement calciné obtenu à l'étape a2) par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- a4) optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a3).
- 15

Selon une autre variante, l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1') on prépare un support comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement au moins une partie du phosphore,
- a2') on imprègne le support obtenu à l'étape a1') par une solution d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- 20 a3') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a2').

25 Selon une autre variante, l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1'') on met en contact par co-imprégnation une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine de manière à obtenir un support imprégné,
- 30

a2'') on sèche le support imprégné issu de l'étape a1'') à une température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement, pour obtenir un support imprégné séché,

5 a3'') on met en contact le support imprégné séché issu de l'étape a2'') avec une solution d'un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre identique ou différent de celui utilisé dans l'étape a1'') de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,

a4'') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a3''),

10 et au moins un des composés organiques de l'étape a1'') ou de l'étape a3'') est l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.

Selon une variante, lorsqu'on souhaite préparer le catalyseur selon l'invention à partir d'un catalyseur régénéré, l'étape a) du procédé de préparation comprend les étapes suivantes :

15 a1''') on imprègne un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un

20 précurseur de catalyseur,

a2''') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a1''').

Selon une variante, le rapport molaire de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique par élément(s) du groupe VIII est compris entre 0,1 et 5,0 mol/mol.

25 L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur selon l'invention ou préparé selon le procédé de préparation selon l'invention dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, 30 rédacteur en chef D.R. Lide, 81<sup>ème</sup> édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe



VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

On entend par hydrotraitement des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodézazotation (HDN) et l'hydrogénation des  
5 aromatiques (HDA).

### **Description détaillée de l'invention**

#### **Catalyseur**

Le catalyseur selon l'invention est un catalyseur additivé au moins à l'acide  $\gamma$ -cétovalérique. Plus particulièrement, le catalyseur selon l'invention comprend un  
10 support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB et de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.

Le catalyseur selon l'invention peut être un catalyseur frais, c'est-à-dire un catalyseur qui n'a pas été utilisé comme catalyseur auparavant dans une unité  
15 catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

Le catalyseur selon l'invention peut aussi être un catalyseur réjuvéné. On entend par un catalyseur réjuvéné un catalyseur qui a été utilisé en tant que catalyseur dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage et qui a été soumis à au moins une étape de calcination afin de brûler le coke  
20 (régénération). Ce catalyseur régénéré est ensuite additivé au moins à l'acide  $\gamma$ -cétovalérique pour obtenir le catalyseur réjuvéné. Ce catalyseur réjuvéné peut contenir un ou plusieurs autre(s) additif(s) organique(s) qui peuvent être ajoutés avant, après ou en même temps que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique .

La fonction hydrogénante dudit catalyseur, aussi appelée phase active, est  
25 assurée par au moins un élément du groupe VIB et par au moins un élément du groupe VIII.

Les éléments du groupe VIB préférés sont le molybdène et le tungstène. Les éléments du groupe VIII préférés sont des éléments non nobles et en particulier le

cobalt et le nickel. Avantageusement, la fonction hydrogénante est choisie dans le groupe formé par les combinaisons des éléments cobalt-molybdène, nickel-molybdène, nickel-tungstène ou nickel-cobalt-molybdène, ou nickel-molybdène-tungstène.

- 5 Dans le cas où une activité importante en hydrodésulfuration, ou en hydrodéazotation et en hydrogénation des aromatiques est souhaitée, la fonction hydrogénante est avantageusement assurée par l'association de nickel et de molybdène; une association de nickel et de tungstène en présence de molybdène peut également être avantageuse. Dans le cas des charges de type distillats sous  
10 vide ou plus lourdes, des combinaisons de type cobalt-nickel-molybdène peuvent être avantageusement utilisées.

La teneur totale en éléments du groupe VIB et du groupe VIII est avantageusement supérieure à 6 % poids exprimé en oxyde par rapport au poids total du catalyseur.

- 15 La teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 8 et 35 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 30 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur.

- La teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids, de  
20 préférence entre 1,5 et 9 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 8 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.

- Le rapport molaire élément du groupe VIII sur élément du groupe VIB dans le catalyseur est préférentiellement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris  
25 entre 0,15 et 0,6 et de manière encore plus préférée compris entre 0,2 et 0,5.

Le catalyseur selon l'invention comprend avantageusement également du phosphore en tant que dopant. Le dopant est un élément ajouté qui en lui-même ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique de la phase active.

La teneur en phosphore dans ledit catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimé en  $P_2O_5$ , de préférence entre 0,2 et 15 % poids exprimé en  $P_2O_5$ , et de manière très préférée entre 0,3 et 10 % poids exprimé en  $P_2O_5$ .

Le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est  
5 supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,07, de préférence compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,08 et 0,7 et de manière très préférée compris entre 0,08 et 0,5.

Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement contenir en outre au moins un dopant choisi parmi le bore, le fluor et un mélange de bore et de fluor.

10 Lorsque le catalyseur contient du bore, la teneur en bore est de préférence comprise entre 0,1 et 10 % poids exprimé en oxyde de bore, de préférence entre 0,2 et 7 % poids, et de manière très préférée comprise entre 0,2 et 5 % poids.

Lorsque le catalyseur contient du fluor, la teneur en fluor est de préférence comprise entre 0,1 et 10 % poids exprimé en fluor, de préférence entre 0,2 et 7 %  
15 poids, et de manière très préférée comprise entre 0,2 et 5 % poids.

Lorsque le catalyseur contient du bore et du fluor, la teneur totale en bore et en fluor est de préférence comprise entre 0,1 et 10 % poids exprimé en oxyde de bore et en fluor, de préférence entre 0,2 et 7 % poids, et de manière très préférée comprise entre 0,2 et 5 % poids.

20 Le catalyseur selon l'invention comprend un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.

Lorsque le support dudit catalyseur est à base d'alumine, il contient plus de 50 % d'alumine et, de façon générale, il contient uniquement de l'alumine ou de la silice-alumine telle que définie ci-dessous.

25 De préférence, le support comprend de l'alumine, et de préférence de l'alumine extrudée. De préférence, l'alumine est l'alumine gamma.

Le support d'alumine présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5  $cm^3 \cdot g^{-1}$ , de préférence entre 0,4 et 1,1  $cm^3 \cdot g^{-1}$ . Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec  
30 un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans l'ouvrage Rouquerol F.;

Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

La surface spécifique du support d'alumine est avantageusement comprise entre 5 et 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, de préférence entre 10 et 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, de manière plus préférée entre 40 et 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, méthode décrite dans le même ouvrage cité ci-dessus.

Dans un autre cas préféré, le support dudit catalyseur est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine. La teneur en silice dans le support est d'au plus 50% poids, le plus souvent inférieure ou égale à 45% poids, de préférence inférieure ou égale à 40%.

Les sources de silicium sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer à titre d'exemple l'acide silicique, la silice sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (sol de silice), le tétraéthylorthosilicate Si(OEt)<sub>4</sub>.

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

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

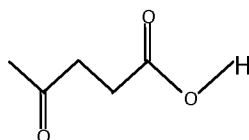
Le support peut aussi avantageusement contenir en outre de 0,1 à 50% poids de zéolithe. Dans ce cas, toutes les sources de zéolithe et toutes les méthodes de préparations associées connues de l'Homme du métier peuvent être incorporées. De préférence, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU et BEA, telle que la zéolite Y et/ou bêta.

Dans certains cas particulier, le support peut contenir aussi au moins une partie de(s) métal (métaux) VIB et VIII, et/ou au moins une partie de(s) dopant(s) dont le phosphore et/ou au moins une partie de(s) composé(s) organique(s) contenant de

l'oxygène (l'acide  $\gamma$ -cétovalérique ou autre) et/ou de l'azote et/ou du soufre qui ont été introduits en-dehors des imprégnations (introduits par exemple lors de la préparation du support).

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

Le catalyseur selon l'invention comprend également de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique. L'acide  $\gamma$ -cétovalérique répond à la formule suivante :



10 La source d'acide  $\gamma$ -cétovalérique peut être issue de l'industrie chimique traditionnelle avec des puretés généralement élevées. L'acide peut également provenir du traitement de la biomasse, le produit contenant de préférence majoritairement l'acide  $\gamma$ -cétovalérique étant purifié ou pas avant usage. A titre d'exemple, on peut citer le procédé Biofine (D. J. Hayes, J. Ross, M.H.B. Hayes,  
15 S. Fitzpatrick, Bioref. Ind. Proc. Prod., 1, 139-164, 2006) qui permet à partir de lignocellulose de produire avant purification un mélange contenant au moins 50 % pds d'acide  $\gamma$ -cétovalérique, l'un des sous-produits majoritaires étant l'acide formique.

La présence de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique sur le catalyseur permet d'observer une  
20 activité augmentée par rapport aux catalyseurs non additivés et aux catalyseurs séchés additivés connus. La teneur en acide  $\gamma$ -cétovalérique sur le catalyseur selon l'invention est comprise entre 1 et 35 % poids, de préférence entre 2 et 30 % poids, et de manière plus préférée entre 3 et 25 % poids par rapport au poids total du catalyseur. Lors de la préparation du catalyseur, la ou les étapes de séchage  
25 consécutive(s) à l'introduction de l'acide est (sont) réalisée(s) à une température inférieure à 200°C de manière à conserver de préférence au moins 30 %, de

préférence au moins 50 %, et de manière très préférée au moins 70 % de la quantité d'acide introduite calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

Le catalyseur selon l'invention peut comprendre en plus de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique  
5 un autre composé organique ou un groupe de composés organiques connus pour leur rôle d'additifs. La fonction des additifs est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés. Plus particulièrement, le catalyseur selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène autres que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et/ou un ou plusieurs  
10 composés organiques contenant de l'azote et/ou un ou plusieurs composés organiques contenant du soufre. De préférence, le catalyseur selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène autres que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et/ou un ou plusieurs composés organiques contenant de l'azote. De préférence, le composé organique contient  
15 au moins 2 atomes de carbone et au moins un atome d'oxygène et/ou d'azote.

Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide. De préférence, le composé  
20 organique est choisi parmi un composé comportant deux fonctions alcools et/ou deux fonctions carboxyliques et/ou deux fonctions esters et/ou au moins une fonction amide.

Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies  
25 parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le  
30

triéthylèneglycoldiméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide malique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, un succinate de dialkyle C1-C4, l'acétoacétate de méthyle, une lactone, le  
5 dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose et le carbonate de propylène.

Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique  
10 contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou  
15 plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être  
20 l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la N-méthylpyrrolidone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-  
25 triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la bicine ou la tricine, ou encore un lactame.

Le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction thiol, thioéther, sulfone ou sulfoxyde. A titre d'exemple, le  
composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis dans le  
30 groupe constitué par l'acide thioglycolique, l'acide 2-hydroxy-4-

méthylthiobutanoïque, un dérivé sulfoné d'un benzothiophène ou un dérivé sulfoxydé d'un benzothiophène.

De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, de manière préférée il est choisi parmi le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'acide  
5 éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide citrique, le diméthylformamide, la bicine, ou la tricine.

Lorsqu'il(s) est/sont présent, la teneur en composé(s) organique(s) à fonction additif(s) contenant de l'oxygène (autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique) et/ou de l'azote et/ou du soufre sur le catalyseur selon l'invention est comprise entre 1 et  
10 30 % poids, de préférence entre 1,5 et 25% poids, et de manière plus préférée entre 2 et 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

### **Procédé de préparation**

Le catalyseur selon l'invention peut être préparé selon tout mode de préparation d'un catalyseur supporté additivé par un composé organique connu de l'homme  
15 de l'art.

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

a) on met en contact au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII, de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement du phosphore avec un support à base  
20 d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, ou on met en contact un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du  
25 phosphore avec de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,

b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement.

On décrira d'abord le procédé de préparation d'un catalyseur frais, puis par la  
30 suite le procédé de préparation d'un catalyseur réjuvené.



**Procédé de préparation d'un catalyseur frais**

L'étape a) de mise en contact comporte plusieurs modes de mise en œuvre qui se distinguent notamment par le moment de l'introduction de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique qui peut être effectuée soit en même temps que l'imprégnation des métaux (co-imprégnation), soit après l'imprégnation des métaux (post-imprégnation), ou enfin avant l'imprégnation des métaux (pré-imprégnation). De plus, l'étape de mise en contact peut combiner au moins deux modes de mise en œuvre, par exemple la co-imprégnation et la post-imprégnation. Ces différents modes de mise en œuvre seront décrits par la suite. Chaque mode, pris seul ou en combinaison, peut se dérouler en une ou plusieurs étapes.

Il est important de souligner que le catalyseur selon l'invention lors de son procédé de préparation ne subit pas de calcination après l'introduction de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique ou de tout autre composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre afin de préserver au moins en partie l'acide  $\gamma$ -cétovalérique ou tout autre composé organique dans le catalyseur. On entend ici par calcination un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C.

Cependant, le précurseur de catalyseur peut subir une étape de calcination avant l'introduction de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique ou de tout autre composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, notamment après l'imprégnation des éléments du groupe VIB et VIII (post-imprégnation) éventuellement en présence du phosphore et/ou d'un autre dopant ou lors d'une régénération d'un catalyseur déjà utilisé. La fonction hydrogénante comprenant les éléments du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur selon l'invention, aussi appelée phase active, se trouve alors sous une forme oxyde.

Selon une autre variante, le précurseur de catalyseur ne subit pas d'étape de calcination après l'imprégnation des éléments du groupe VIB et VIII (post-imprégnation), il est simplement séché. La fonction hydrogénante comprenant les éléments du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur selon l'invention, aussi appelée phase active, ne se trouve alors pas sous une forme oxyde.

Quel que soit le mode de mise en œuvre, l'étape a) de mise en contact comporte généralement au moins une étape d'imprégnation, de préférence une étape d'imprégnation à sec, dans laquelle on imprègne le support par une solution d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un  
5 élément du groupe VIII, et éventuellement du phosphore. Dans le cas de la co-imprégnation décrite ci-dessous en détail, cette solution d'imprégnation comprend en outre au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique. Les éléments du groupe VIB et du groupe VIII sont généralement introduits par imprégnation, préférentiellement par imprégnation à sec ou par imprégnation en excès de solution. De préférence, la  
10 totalité des éléments du groupe VIB et du groupe VIII est introduite par imprégnation, de préférence par imprégnation à sec et ceci quel que soit le mode de mise en œuvre.

Les éléments du groupe VIB et du groupe VIII peuvent également être introduits en partie lors de la mise en forme dudit support au moment du malaxage avec au  
15 moins un gel d'alumine choisi comme matrice, le reste des éléments hydrogénants étant alors introduit ultérieurement par imprégnation. De manière préférée, lorsque les éléments du groupe VIB et du groupe VIII sont introduits pour partie au moment du malaxage, la proportion d'élément du groupe VIB introduite au cours de cette étape est inférieure à 5 % poids de la quantité totale d'élément du groupe  
20 VIB introduite sur le catalyseur final.

De manière préférée, l'élément du groupe VIB est introduit en même temps que l'élément du groupe VIII, quel que soit le mode d'introduction.

Les précurseurs de molybdène qui peuvent être utilisés sont bien connus de  
25 l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ) et ses sels. Les sources de  
30 molybdène peuvent également être des hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple.

On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolyanions de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.

Les précurseurs de tungstène qui peuvent être utilisés sont également bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de tungstène, on  
5 peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être des hétéropolycomposés de type Keggin,  
10 Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.

Les précurseurs des éléments du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont  
15 avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates des éléments du groupe VIII, par exemple, l'hydroxycarbonate de nickel, le carbonate ou l'hydroxyde de cobalt sont utilisés de manière préférée.

Le phosphore, lorsqu'il est présent, peut être introduit en totalité ou en partie par  
20 imprégnation. De préférence, il est introduit par une imprégnation, de préférence à sec, à l'aide d'une solution contenant les précurseurs des éléments du groupe VIB et du groupe VIII.

Ledit phosphore peut être avantageusement introduit seul ou en mélange avec l'un au moins des éléments du groupe VIB et du groupe VIII, et ce au cours de  
25 n'importe laquelle des étapes d'imprégnation de la fonction hydrogénante si celle-ci est introduite en plusieurs fois. Ledit phosphore peut aussi être introduit, tout ou partie, lors de l'imprégnation de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique si celui-ci est introduit séparément de la fonction hydrogénante (cas de la post- et pré-imprégnation décrites ultérieurement) et ceci en présence ou absence d'un composé organique  
30 autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du

soufre. Il peut également être introduit dès la synthèse du support, à n'importe quelle étape de la synthèse de celui-ci. Il peut ainsi être introduit avant, pendant ou après le malaxage de la matrice gel d'alumine choisie, telle que par exemple et de préférence l'oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite) précurseur de l'alumine.

- 5 Le précurseur de phosphore préféré est l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.
- 10 L'acide  $\gamma$ -cétovalérique est avantageusement introduit dans une solution d'imprégnation qui, selon le mode de préparation, peut être la même solution ou une solution différente de celle contenant les éléments du groupe VIB et VIII, dans une quantité totale correspondant :
  - à un rapport molaire de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique par élément(s) du groupe VIB
  - 15 du précurseur de catalyseur compris entre 0,2 à 2,0 mol/mol, de préférence compris entre 0,3 à 1,7 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,5 et 1,5 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,8 et 1,2 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s) d'imprégnation, et
  - 20 - à un rapport molaire de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique par élément(s) du groupe VIII du précurseur de catalyseur compris entre 0,1 à 5,0 mol/mol, de préférence compris entre 0,5 à 4,0 mol/mol, de manière préférée compris entre 1,0 et 3,0 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 1,5 et 3,0 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s)
  - 25 d'imprégnation.

Toute solution d'imprégnation décrite dans la présente invention peut comprendre tout solvant polaire connu de l'homme du métier. Ledit solvant polaire utilisé est avantageusement choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol, pris seuls ou en mélange. Ledit solvant polaire peut

30 également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le carbonate de

propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le sulfolane, pris seul ou en mélange. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire. Une liste des solvants polaires usuels ainsi que leur constante diélectrique peut être trouvée dans le livre « Solvents and Solvent Effects in  
5 Organic Chemistry », C. Reichardt, Wiley-VCH, 3eme édition, 2003, pages 472-474. De manière très préférée, le solvant utilisé est l'eau ou l'éthanol, et de manière particulièrement préférée, le solvant est l'eau. Dans un mode de réalisation possible, le solvant peut être absent dans la solution d'imprégnation.

Lorsque le catalyseur comprend en outre un dopant choisi parmi le bore, le fluor  
10 ou un mélange de bore et de fluor, l'introduction de ce(s) dopant(s) peut se faire de la même manière que l'introduction du phosphore à diverses étapes de la préparation et de diverses manières. Ledit dopant peut être avantageusement introduit seul ou en mélange avec l'un au moins des éléments du groupe VIB et du groupe VIII, et ce au cours de n'importe laquelle des étapes d'imprégnation de la  
15 fonction hydrogénante si celle-ci est introduite en plusieurs fois. Ledit dopant peut aussi être introduit, tout ou partie, lors de l'imprégnation de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique si celui-ci est introduit séparément de la fonction hydrogénante (cas de la post- et pré-imprégnation décrites ultérieurement) et ceci en présence ou absence d'un composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou  
20 de l'azote et/ou du soufre. Il peut également être introduit dès la synthèse du support, à n'importe quelle étape de la synthèse de celui-ci. Il peut ainsi être introduit avant, pendant ou après le malaxage de la matrice gel d'alumine choisie, telle que par exemple et de préférence l'oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite) précurseur de l'alumine.

Ledit dopant, lorsqu'il y en a un, est avantageusement introduit en mélange avec  
25 le(s) précurseur(s) des éléments du groupe VIB et du groupe VIII, en totalité ou en partie sur le support mis en forme par une imprégnation à sec dudit support à l'aide d'une solution, de préférence aqueuse, contenant les précurseurs des métaux, le précurseur de phosphore et le(s) précurseur(s) du (des) dopant(s), (et  
30 contenant également l'acide  $\gamma$ -cétovalérique dans le mode de la co-imprégnation).

Les précurseurs de bore peut être l'acide borique, l'acide orthoborique  $H_3BO_3$ , le bionate ou le pentabonate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool ou encore dans un mélange eau/ethanolamine. De préférence  
5 le précurseur de bore, si du bore est introduit, est l'acide orthoborique.

Les précurseurs de fluor qui peuvent être utilisés sont bien connus de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est  
10 avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, ou de fluorure d'ammonium ou encore de bifluorure d'ammonium.

Lorsque le catalyseur comprend en outre un additif supplémentaire (en plus de  
15 l'acide  $\gamma$ -cétovalérique) ou un groupe d'additifs supplémentaires choisi parmi un composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, celui-ci peut être introduit dans la solution d'imprégnation de l'étape a).

Le rapport molaire de composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de  
20 l'azote et/ou du soufre par élément(s) du groupe VIB sur le catalyseur est compris entre 0,05 à 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 à 4 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,2 et 3 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s) d'imprégnation.

Le rapport molaire de composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de  
25 l'azote et/ou du soufre par acide  $\gamma$ -cétovalérique est compris entre 0,05 et 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 4 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,2 et 3 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s) d'imprégnation.

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

Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est  
5 avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et cinq heures, est suffisante. Des durées plus longues ne  
10 sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Conformément à l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a) éventuellement mûri est soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans étape de calcination ultérieure.

15 Toute étape de séchage postérieure à l'introduction d'acide  $\gamma$ -cétovalérique décrite dans la présente invention est effectuée à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 70 et 150°C et de manière très préférée entre 75 et 130°C.

L'étape de séchage est avantageusement effectuée par toute technique connue  
20 de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon  
25 ou l'azote. De manière très préférée le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée courte comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures. Le séchage est alors conduit de manière à préférentiellement conserver au moins 30 % de l'acide

γ-cétovalérique introduit lors d'une étape d'imprégnation, de préférence cette quantité est supérieure à 50% et de manière encore plus préférée, supérieure à 70%, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur. Lorsqu'un composé organique autre que l'acide γ-cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre est présent, l'étape de séchage est réalisée de manière à conserver de préférence au moins 30 %, de préférence au moins 50 %, et de manière très préférée au moins 70 % de la quantité introduite calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

A l'issue de l'étape de séchage b), on obtient un catalyseur séché, qui n'est soumis à aucune étape de calcination ultérieure.

### **Co-imprégnation**

Selon un premier mode de mise en œuvre de l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur (frais), on procède au dépôt desdits composants des éléments du groupe VIB, du groupe VIII, de l'acide γ-cétovalérique et éventuellement du phosphore sur ledit support, par une ou plusieurs étapes de co-imprégnation, c'est-à-dire que lesdits composants des éléments du groupe VIB, du groupe VIII, l'acide γ-cétovalérique et éventuellement du phosphore sont introduits simultanément dans ledit support (« co-imprégnation »). Selon une variante, l'étape a) est l'étape suivante :

a') on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, de l'acide γ-cétovalérique et éventuellement du phosphore de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

La ou les étapes de co-imprégnation est (sont) effectuée(s) préférentiellement par imprégnation à sec ou par imprégnation en excès de solution. Lorsque ce premier mode comprend la mise en œuvre de plusieurs étapes de co-imprégnation, chaque étape de co-imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, de manière très



préférée entre 75 et 130°C et optionnellement une période de maturation a été observée entre l'imprégnation et le séchage.

De manière très préférée, lors de la préparation via co-imprégnation, les éléments du groupe VIB et du groupe VIII, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, éventuellement le phosphore, éventuellement un autre dopant choisi parmi le bore et/ou le fluor et éventuellement un composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sont introduits dans l'étape a) en totalité après la mise en forme dudit support, par une imprégnation à sec dudit support à l'aide d'une solution d'imprégnation aqueuse contenant les précurseurs des éléments du groupe VIB et du groupe VIII, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, éventuellement le précurseur de phosphore, éventuellement le précurseur de dopant choisi parmi le bore et/ou le fluor et éventuellement le composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

### 15 **Post-imprégnation**

Selon un deuxième mode de mise en œuvre de l'étape a) du procédé de préparation du catalyseur (frais) selon l'invention, on met en contact au moins de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique avec un support imprégné séché et optionnellement calciné comprenant au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, ledit support étant à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

Ce deuxième mode de mise en œuvre est une préparation par « post-imprégnation » de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique. Celle-ci est réalisée par exemple par imprégnation à sec.

Selon ce second mode de mise en œuvre, la mise en contact selon l'étape a) comprend les étapes successives suivantes qui vont être détaillées par la suite :

- a1) on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore pour obtenir un support imprégné,
- 5 a2) on sèche le support imprégné obtenu à l'étape a1) à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché, et optionnellement on calcine le support imprégné séché pour obtenir un support imprégné calciné,
- 10 a3) on imprègne le support imprégné séché et éventuellement calciné obtenu à l'étape a2) par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- a4) optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a3).
- 15 Dans l'étape a1) de la mise en œuvre par post-imprégnation, l'introduction des éléments du groupe VIB et du groupe VIII et éventuellement du phosphore sur le support peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution sur le support, ou de préférence par une ou plusieurs imprégnation à sec, et, de manière préférée, par une seule imprégnation à sec
- 20 dudit support, à l'aide de solution(s), de préférence aqueuse(s), contenant le ou les précurseurs de métaux et de préférence le précurseur de phosphore.
- Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50 et 180°C, de préférence
- 25 entre 70 et 150°C, de manière très préférée entre 75 et 130°C et optionnellement une période de maturation a été observée entre l'imprégnation et le séchage. Chaque étape de séchage intermédiaire, préalable à l'introduction de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique peut être suivie d'une étape de calcination dans les conditions décrites ci-dessous pour l'étape a2).

De manière très préférée, lors de la préparation via post-imprégnation, les éléments du groupe VIB et du groupe VIII et éventuellement le phosphore, éventuellement un autre dopant choisi parmi le bore et/ou le fluor et éventuellement un composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant  
5 de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sont introduits dans l'étape a1) en totalité après la mise en forme dudit support, par une imprégnation à sec dudit support à l'aide d'une solution d'imprégnation aqueuse contenant les précurseurs des éléments du groupe VIB et du groupe VIII, le précurseur de phosphore, et éventuellement le précurseur de dopant choisi parmi le bore et/ou le fluor et  
10 éventuellement le composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

Selon une autre variante, les éléments du groupe VIB et du groupe VIII et éventuellement le phosphore, éventuellement un autre dopant choisi parmi le bore et/ou le fluor et éventuellement un composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -  
15 cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre peuvent être introduits dans l'étape a1) de façon successive par plusieurs solutions d'imprégnation contenant une ou plusieurs des composantes.

Avantageusement, on laisse mûrir le support imprégné obtenu à l'étape a1) dans les conditions décrites pour la maturation ci-dessus.

20

Selon l'étape a2), on sèche le support imprégné obtenu à l'étape a1) à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché dans les conditions décrites pour le séchage ci-dessus.

Optionnellement, le support imprégné séché peut subir ensuite une calcination.

25 La calcination est généralement effectuée à une température comprise entre 200°C et 900°C, de préférence comprise entre 250°C et 750°C. La durée de calcination est généralement comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heures et 5 heures. Elle s'effectue généralement sous air. La calcination permet de transformer les précurseurs des métaux du groupe VIB et  
30 VIII en oxydes.

Selon l'étape a3), on imprègne le support imprégné séché obtenu à l'étape a2) par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

- 5 L'acide  $\gamma$ -cétovalérique peut avantageusement être déposé en une ou plusieurs étapes soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'homme du métier. De préférence, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique est introduit en imprégnation à sec, en présence ou absence d'un solvant tel que décrit ci-dessus.
- 10 De préférence, le solvant dans la solution d'imprégnation utilisée à l'étape a3) est l'eau, ce qui facilite la mise en œuvre à l'échelle industrielle.

L'acide  $\gamma$ -cétovalérique est avantageusement introduit dans la solution d'imprégnation de l'étape a3) avec les rapports molaires par élément du groupe VIB ou du groupe VIII décrits ci-dessus.

- 15 Lorsqu'on souhaite introduire en outre un additif supplémentaire (en plus de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique) ou un groupe d'additifs supplémentaires choisi parmi un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, celui-ci peut être introduit dans la solution d'imprégnation de l'étape a1) et/ou dans la solution d'imprégnation de l'étape a3) ou encore par une étape d'imprégnation
- 20 supplémentaire à n'importe quel moment du procédé de préparation avant le séchage final de l'étape b) étant entendu qu'on n'effectue pas d'étape de calcination après son introduction. Ce composé est introduit dans les proportions décrites ci-dessus.
- 25 Selon l'étape a4), on laisse optionnellement mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a3), et ceci dans les conditions de maturation décrites ci-dessus.

Conformément à l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, le précurseur de catalyseur qui a été optionnellement mûri lors de l'étape a4) est

soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans étape de calcination ultérieure, telle que décrite ci-dessus.

### **Pré-imprégnation**

Selon un troisième mode de mise en œuvre de l'étape a) du procédé de  
5 préparation du catalyseur (frais) selon l'invention, on met en contact au moins un  
composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du  
groupe VIII, éventuellement du phosphore avec le support à base d'alumine ou de  
silice ou de silice-alumine qui contient de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à  
obtenir un précurseur de catalyseur.

10 Ce troisième mode de mise en œuvre est une préparation par « pré-  
imprégnation » de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique. Celle-ci est réalisée par exemple par  
imprégnation à sec.

Selon ce troisième mode de mise en œuvre, la mise en contact selon l'étape a)  
comprend les étapes successives suivantes qui vont être détaillées par la suite :

- 15 a1') on prépare un support comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et  
éventuellement au moins une partie du phosphore,  
a2') on imprègne le support obtenu à l'étape a1') par une solution  
d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB, au  
moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore de  
20 manière à obtenir un précurseur de catalyseur,  
a3') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu  
à l'étape a2').

Dans l'étape a1') de la mise en œuvre par pré-imprégnation, on prépare un  
support comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement au moins  
25 une partie du phosphore. L'acide  $\gamma$ -cétovalérique peut être introduit à tout moment  
de la préparation du support, et de manière préférentielle lors de la mise en forme  
ou par imprégnation sur un support déjà formé.

Si l'on choisit l'introduction de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique sur le support préalablement  
mis en forme, alors celle-ci peut être effectuée telle que cela est indiqué pour

l'étape a3) de la post-imprégnation. Elle sera alors suivie d'une optionnelle étape de maturation et d'un séchage à une température inférieure à 200 °C dans les conditions de maturation et de séchage telles que décrites ci-dessus.

Si l'on choisit l'introduction durant la mise en forme, de préférence, ladite mise en  
5 forme est réalisée par malaxage extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop selon la terminologie anglo-saxonne), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier. De manière très préférée, ladite de mise en forme est réalisée par malaxage extrusion, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique pouvant être introduit à tout  
10 moment du malaxage extrusion. Le matériau formé obtenu à l'issue de l'étape de mise en forme subit ensuite avantageusement une étape de traitement thermique à une température telle qu'au moins une partie de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique reste présente.

Il en est de même pour le phosphore éventuellement présent dans le dit support  
15 de l'étape a1'). Le phosphore peut être introduit à tout moment de la préparation du support, et de manière préférentielle lors de la mise en forme ou par imprégnation sur un support déjà formé telle que décrit ci-dessus. Si le phosphore est introduit seul à la mise en forme, c'est-à-dire sans l'acide  $\gamma$ -cétovalérique lui-même alors introduit par imprégnation, la température de calcination consécutive  
20 à son introduction peut alors avantageusement être réalisée à une température inférieure à 1000°C.

Dans l'étape a2') de la de mise en œuvre par pré-imprégnation, l'introduction des éléments du groupe VIB et du groupe VIII et éventuellement du phosphore peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de  
25 solution sur le support, ou de préférence par une ou plusieurs imprégnations à sec, et, de manière préférée, par une seule imprégnation à sec dudit support, à l'aide de solution(s), de préférence aqueuse(s), contenant le ou les précurseurs de métaux et éventuellement le précurseur de phosphore.

Avantageusement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape  
30 a2') dans les conditions de maturation décrites ci-dessus.

Lorsqu'on souhaite introduire en outre un additif supplémentaire (en plus de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique) ou un groupe d'additifs supplémentaires choisi parmi un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, celui-ci peut être introduit dans le support de l'étape a1') lors de la mise en forme ou par imprégnation, et/ou dans la solution d'imprégnation de l'étape a2') ou encore par une étape d'imprégnation supplémentaire à n'importe quel moment du procédé de préparation avant le séchage final de l'étape b) étant entendu qu'on n'effectue pas d'étape de calcination après son introduction.

Les trois modes décrits ci-avant peuvent être mis en œuvre seuls tels que décrits ou mélangés pour donner lieu à d'autres modes de préparation hybrides en fonction des contraintes techniques et pratiques.

Selon un autre mode de réalisation alternatif, la mise en contact selon l'étape a) combine au moins deux modes de mise en contact, par exemple la co-imprégnation d'un composé organique et la post-imprégnation d'un composé organique qui peut être identique ou différent de celui utilisé pour la co-imprégnation, étant donné qu'au moins un des composés organiques est l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.

Selon ce mode de mise en œuvre alternatif, la mise en contact selon l'étape a) comprend les étapes successives suivantes :

a1'') on met en contact par co-imprégnation une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine de manière à obtenir un support imprégné,

a2'') on sèche le support imprégné issu de l'étape a1'') à une température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement, pour obtenir un support imprégné séché,

a3'') on met en contact le support imprégné séché issu de l'étape a2'') avec une solution d'un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de

l'azote et/ou du soufre identique ou différent de celui utilisé dans l'étape a1'') de manière à obtenir un précurseur de catalyseur, a4'') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a3'').

- 5        et au moins un des composés organiques de l'étape a1'') ou de l'étape a3'') est l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.

Les conditions opératoires décrites ci-avant sont bien entendu applicables dans le cadre de ce dernier mode de réalisation.

### **Procédé de préparation d'un catalyseur réjuvené**

- 10    Le catalyseur selon l'invention peut être un catalyseur réjuvené. Ce catalyseur peut être préparé selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- 15        a) on met en contact un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore, avec de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement.

20

- Selon l'étape a) on met en contact un catalyseur régénéré avec de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, de manière à obtenir un précurseur de catalyseur. Le catalyseur régénéré est un catalyseur qui a été utilisé en tant que catalyseur dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage et qui a été
- 25    soumis à au moins une étape de calcination, afin de brûler le coke (régénération). La régénération permet la combustion du carbone déposé sur le catalyseur lors de son utilisation industrielle. Elle peut être réalisée par tous les moyens connus de l'homme du métier. La régénération est en général réalisée à des températures comprises entre 350 et 550°C, et le plus souvent entre 400 et 520°C, ou entre 420



et 520°C, ou encore entre 450 et 520°C, des températures inférieures à 500°C étant souvent avantageuses.

Le catalyseur régénéré contient un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un  
5 composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore dans les proportions respectives indiquées ci-dessus. Suite à la régénération (étape de calcination) la fonction hydrogénante comprenant les éléments du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur régénéré se trouve sous une forme oxyde. Il peut également contenir d'autres dopants que le phosphore, tel que décrit ci-dessus.

10 Selon ce mode de mise en œuvre, la mise en contact selon l'étape a) comprend les étapes successives suivantes :

a1''') on imprègne un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe  
15 VIII et éventuellement du phosphore par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,

a2''') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a1''').

20 De préférence, la mise en contact de l'étape a) est effectuée par imprégnation du catalyseur régénéré par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

L'acide  $\gamma$ -cétovalérique peut avantageusement être déposé en une ou plusieurs étapes soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout  
25 autre moyen connu de l'homme du métier. De préférence, l'acide  $\gamma$ -cétovalérique est introduit en imprégnation à sec, en présence ou absence d'un solvant tel que décrit ci-dessus.

De préférence, le solvant dans la solution d'imprégnation utilisée est l'eau, ce qui facilite la mise en œuvre à l'échelle industrielle.

L'acide  $\gamma$ -cétovalérique est avantageusement introduit dans la solution d'imprégnation avec les rapports molaires par élément du groupe VIB ou du groupe VIII décrits ci-dessus.

Lorsqu'on souhaite introduire en outre un additif supplémentaire (en plus de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique) ) ou un groupe d'additifs supplémentaires choisi parmi un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, celui-ci peut être introduit dans la solution d'imprégnation de l'étape a1''') ou encore par une étape d'imprégnation supplémentaire à n'importe quel moment du procédé de préparation avant le séchage final de l'étape b) étant entendu qu'on n'effectue pas d'étape de calcination après son introduction. Ce composé est introduit dans les proportions décrites ci-dessus.

Selon l'étape a2'''), on laisse optionnellement murer le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a1'''), et ceci dans les conditions de maturation décrites ci-dessus.

Conformément à l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, le précurseur de catalyseur qui a été optionnellement mureur lors de l'étape a2''') est soumis à une étape de séchage à une température inférieure à 200°C sans étape de calcination ultérieure, telle que décrite ci-dessus.

### **Sulfuration**

Avant son utilisation pour la réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, il est avantageux de transformer le catalyseur séché obtenu selon l'un des quelconques modes d'introduction décrit dans la présente invention en un catalyseur sulfuré afin de former son espèce active. Cette étape d'activation ou de sulfuration s'effectue par les méthodes bien connues de l'homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

A l'issue de l'étape b) selon les différents modes de préparation du procédé selon l'invention, ledit catalyseur obtenu est donc avantageusement soumis à une étape de sulfuration, sans étape de calcination intermédiaire.

Ledit catalyseur séché est avantageusement sulfuré de manière *ex situ* ou *in situ*.

- 5 Les agents sulfurants sont le gaz  $H_2S$  ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tel que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que
- 10 par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol), les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure, ou tout autre composé connu de l'homme du métier permettant d'obtenir une bonne sulfuration du catalyseur. De manière préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'un agent sulfurant et d'une charge hydrocarbonée. De manière très préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en
- 15 présence d'une charge hydrocarbonée additivée de disulfure de diméthyle.

### **Procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage**

Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur selon l'invention ou préparé selon le procédé de préparation selon l'invention dans des procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

- 20 Le catalyseur selon l'invention et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration est avantageusement utilisé pour les réactions d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel, éventuellement en mélanges ou encore à partir
- 25 d'une coupe hydrocarbonée issue de la biomasse et plus particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodéazotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodémétallation ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.

Dans ces utilisations, le catalyseur selon l'invention et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration présente une activité améliorée par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur. Ce catalyseur peut aussi avantageusement être utilisé lors du prétraitement des charges de craquage  
5 catalytique ou d'hydrocraquage, ou l'hydrodésulfuration des résidus ou l'hydrodésulfuration poussée des gazoles (ULSD Ultra Low Sulfur Diesel selon la terminologie anglo-saxonne).

Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des  
10 résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou plus généralement des charges issues de la biomasse, prises seules ou en mélange. Les charges qui  
15 sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessus, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent également des métaux.

Les conditions opératoires utilisées dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont  
20 généralement les suivantes : le température est avantageusement comprise entre 180 et 450°C, et de préférence entre 250 et 440 °C, la pression est avantageusement comprise entre 0,5 et 30 MPa, et de préférence entre 1 et 18 MPa, la vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 20 h<sup>-1</sup> et de préférence entre 0,2 et 5 h<sup>-1</sup>, et le rapport hydrogène/charge exprimé en  
25 volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est avantageusement compris entre 50 l/l à 5000 l/l et de préférence 80 à 2000 l/l.

Selon un premier mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration

(HDS) d'une coupe gazole réalisé en présence d'au moins un catalyseur selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement selon l'invention vise à éliminer les composés soufrés présents dans ladite coupe gazole de façon à atteindre les normes environnementales en vigueur, à savoir une teneur en soufre autorisée jusqu'à 10 ppm. Il permet aussi de réduire les teneurs en aromatiques et en azote de la coupe gazole à hydrotraiter.

Ladite coupe gazole à hydrotraiter selon le procédé de l'invention contient de 0,02 à 5,0 % poids de soufre. Elle est avantageusement issue de la distillation directe (ou gazole straight run selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges plus lourdes et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite coupe gazole présente préférentiellement au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique.

Le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole selon l'invention est mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre 200 et 400°C, préférentiellement entre 300 et 380°C, une pression totale comprise entre 2 MPa et 10 MPa et plus préférentiellement entre 3 MPa et 8 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, compris entre 100 et 600 litres par litre et plus préférentiellement entre 200 et 400 litres par litre et une vitesse volumique horaire comprise entre 1 et 10 h<sup>-1</sup>, préférentiellement entre 2 et 8 h<sup>-1</sup>. La VVH correspond à l'inverse du temps de contact exprimée en heure et est définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans l'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement selon l'invention. L'unité réactionnelle mettant en œuvre le

procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole selon l'invention est préférentiellement opérée en lit fixe, en lit mobile ou en lit bouillonnant, de préférence en lit fixe.

- Selon un second mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration, hydrodéazotation, hydrogénation des aromatiques) et/ou d'hydrocraquage d'une coupe de distillat sous vide réalisé en présence d'au moins un catalyseur selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, autrement appelé procédé de prétraitement d'hydrocraquage ou d'hydrocraquage selon l'invention vise selon les cas à éliminer les composés soufrés, azotés ou aromatiques présents dans ladite coupe distillat de façon à effectuer un prétraitement avant conversion dans des procédés de craquage catalytique ou d'hydroconversion, ou à hydrocraquer la coupe distillat qui aurait éventuellement été prétraitée auparavant si besoin.
- Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide décrits ci-dessus. Généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C à pression atmosphérique. La charge peut être par exemple des distillats sous vide ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée ou des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch ou encore tout mélange des charges précédemment citées. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C à pression atmosphérique, et mieux encore supérieur à 370°C à pression atmosphérique, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C. La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement supérieure à 200 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10 000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les

procédés selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5,0 % poids. La charge peut éventuellement contenir des métaux (par exemple le nickel et vanadium). La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3 000 ppm poids.

- 5 Le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est généralement mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250°C et 480°C, avantageusement comprise entre 320°C et 450°C, de préférence entre 330°C et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25
- 10 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse volumique étant comprise entre 0,1 et 20,0 h<sup>-1</sup> et de préférence 0,1-6,0 h<sup>-1</sup>, de préférence, 0,2-3,0 h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide,
- 15 soit compris entre 80 et 5 000 l/l et le plus souvent entre 100 et 2 000 l/l. Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C à pression atmosphérique, et mieux inférieurs à 370°C à pression atmosphérique, supérieures à 15% et de manière encore plus
- 20 préférée comprises entre 20 et 95%.

Les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide mettant en œuvre les catalyseurs selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des

25 conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction

30 non convertie, ou encore dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes,

éventuellement en association avec un catalyseur d'hydrosulfurage situé en amont du catalyseur de la présente invention.

Selon un troisième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est avantageusement mis en œuvre comme  
5 prétraitement dans un procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (ou procédé FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Les conditions opératoires du prétraitement en termes de gamme de température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire sont généralement identiques à celles décrites ci-dessus pour les procédés  
10 d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide. Le procédé FCC peut être exécutée de manière classique connue des hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. On trouvera par exemple une description sommaire du craquage catalytique dans ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF  
15 INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 à 64.

Selon un quatrième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration) d'une coupe d'essence en présence d'au moins un catalyseur selon l'invention.

20 Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, l'hydrotraitement (notamment l'hydrodésulfuration) des essences doit permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents afin de limiter la perte d'indice d'octane.

25 La charge est généralement une coupe d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation compris entre 30 et 260°C. De préférence, cette coupe d'hydrocarbures est une coupe du type essence. De manière très préférée, la coupe essence est une coupe essence oléfinique issue par exemple d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne).



Le procédé d'hydrotraitement consiste à mettre en contact la coupe d'hydrocarbures avec le catalyseur selon l'invention et de l'hydrogène dans les conditions suivantes: à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C, à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa, à une Vitesse Volumique Horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence comprise entre 2 et 6 h<sup>-1</sup> et à un rapport volumique hydrogène/charge essence compris entre 100 et 600 NI/l, de préférence compris entre 200 et 400 NI/l.

- 10 Le procédé d'hydrotraitement des essences peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant. Si le procédé est mis en œuvre au moyen d'au moins deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de l'H<sub>2</sub>S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration.

Les exemples qui suivent démontrent le gain d'activité important sur les catalyseurs préparés selon le procédé selon l'invention par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur et précisent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## 20 **Exemples**

Exemple 1 : Préparation des catalyseurs CoMoP sur alumine sans composé organique C1 et C2 (non-conformes à l'invention).

- 25 Sur un support d'alumine présentant une surface BET de 230 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux obtenu par porosimétrie au mercure de 0,78 ml/g et un diamètre moyen des pores de 11,5 nm défini comme le diamètre médian en volume par porosimétrie au mercure et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (24,34 g) et d'hydroxyde de cobalt (5,34 g) dans 7,47 g d'une solution d'acide phosphorique à 85% dans l'eau. Après

imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 90°C pendant 16 heures. Le précurseur catalytique séché ainsi obtenu est noté C1. La calcination du précurseur catalytique C1 à 450°C pendant 2 heures conduit au catalyseur calciné C2. La composition finale des catalyseurs C1 et C2 exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 22,5 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 4,1 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,0 \pm 0,1$  % poids.

Exemple 2 : Préparation des catalyseurs CoMoP sur alumine C3 et C4 (non conformes à l'invention), et C5 (conformes à l'invention) par co-imprégnation.

10 Sur le support d'alumine décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (28,13 g) et d'hydroxyde de cobalt (6,62 g) dans 7,88 g d'une solution d'acide phosphorique à 85% dans l'eau. Après homogénéisation du mélange  
15 précédent, 37,79 g d'acide citrique ont été ajoutés avant ajustement du volume de solution au volume poreux du support par addition d'eau. Le rapport molaire (acide citrique)/Mo est égal à 1 mol/mol et celui (acide citrique)/Co est égal à 2,8 mol/mol. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12 h à température ambiante, puis ils sont  
20 séchés à 120°C pendant 16 heures. Le précurseur catalytique séché ainsi obtenu est noté C3. La composition finale du catalyseur C3, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 22,7 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 4,2 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 3,8 \pm 0,1$  % poids.

Le catalyseurs C4 est préparé de manière analogue au catalyseur C3, mais après  
25 homogénéisation de la solution métallique contenant du cobalt, du molybdène et du phosphore, du triéthylèneglycol (TEG) est ajouté, là aussi dans une proportion de 1 mole par mole de molybdène ou encore 2,8 moles par mole de cobalt. Le catalyseur C4 a été laissé à maturer en atmosphère saturée en eau pendant

12 heures à température ambiante, puis séché à 120°C pendant 16 heures. La composition finale du catalyseur C4, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 22,6 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 4,1 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 3,9 \pm 0,1$  % poids.

- 5 Le catalyseur C5 selon l'invention est préparé comme suit. Sur le support d'alumine décrit dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. Une solution d'imprégnation a été préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène (78,75 g) et d'hydroxyde de cobalt (18,54 g) dans 22,08 g d'une solution d'acide phosphorique à 85% dans
- 10 l'eau. Après homogénéisation du mélange précédent, de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique a été ajouté dans la solution, en proportion équimolaire par rapport au molybdène soit 2,8 moles par mole de cobalt avant ajustement du volume de la solution au volume poreux du support par addition d'eau. Après imprégnation à sec, les extrudés du catalyseur ont été laissés à maturer en atmosphère saturée en eau
- 15 pendant 12 heures à température ambiante, puis séchés à 120°C pendant 16 heures. La composition finale du catalyseur C5 exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 22,4 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 4,0 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,0 \pm 0,1$  % poids.

- Exemple 3 : Préparation du catalyseur CoMoP sur alumine C6 (conforme à
- 20 l'invention) par pré-imprégnation.

- Sur le support d'alumine décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute 24,7 g de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique dilué dans l'eau de manière à obtenir une solution de volume total égal au volume poreux du support. La solution ainsi formée est ensuite imprégnée à sec sur le support avant
- 25 d'observer un temps de maturation de 3 heures en atmosphère saturée en eau et à température ambiante, suivi d'un séchage à 120°C durant 2 heures. Le support modifié est ensuite imprégné par une nouvelle solution d'imprégnation préparée par dissolution à chaud de l'oxyde de molybdène (27,00 g) et d'hydroxyde de

cobalt (6,36 g) dans 7,57 g d'une solution d'acide phosphorique à 85% dans l'eau en prenant soin d'ajuster par addition d'eau le volume de cette dernière solution au volume poreux du support modifié précédent. Après imprégnation à sec, les extrudés ont été laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 3 h à  
5 température ambiante, puis séchés à 120°C pendant 16 heures pour conduire au catalyseur C6. La composition finale du catalyseur C6 exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 22,5 \pm 0,2$  % poids),  $\text{CoO} = 4,1 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,0 \pm 0,1$  (% poids. Les quantités engagées sont telles que la quantité d'acide  $\gamma$ -cétovalérique est d'une  
10 mole par mole de molybdène et 2,8 moles par mole de cobalt.

Exemple 4 : Préparation des catalyseurs CoMoP sur alumine C7 (non conforme à l'invention) et C8 (conforme à l'invention) par co-imprégnation (faible rapport composé organique/Mo)

Sur le support d'alumine décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente  
15 sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore comme pour la préparation du catalyseur C3. Toutefois, lors de la préparation de la solution d'imprégnation, le rapport molaire acide citrique / molybdène est ici égal à 0,25 mol /mol, soit 0,70 mole d'acide citrique par mole de cobalt. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en  
20 eau pendant 12 heures à température ambiante, puis ils sont séchés à 120°C pendant 16 heures. Le précurseur catalytique séché ainsi obtenu est noté C7. La composition finale du catalyseur C7, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 22,5 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 4,0 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 3,9 \pm 0,1$  % poids).

25 Sur le support d'alumine décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore comme pour la préparation du catalyseur C5. Toutefois, lors de la préparation de la solution d'imprégnation, le rapport molaire de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique par rapport

au molybdène a été fixé à 0,25 mol/mol soit 0,70 mole d'acide  $\gamma$ -cétovalérique par mole de cobalt. Après imprégnation à sec, les extrudés ont été laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12 heures à température ambiante, puis séchés à 120°C pendant 16 heures. Le précurseur catalytique  
 5 séché ainsi obtenu est noté C8. La composition finale du catalyseur C8 exprimée sous forme d'oxydes et rapportée à la masse de catalyseur sec est alors la suivante :  $\text{MoO}_3 = 22,3 \pm 0,2$  % poids,  $\text{CoO} = 4,1 \pm 0,1$  % poids et  $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,3 \pm 0,1$  % poids.

Exemple 5 : Evaluation en HDS de gazole des catalyseurs C1, C2, C3, C4, et C7  
 10 (non conformes à l'invention) et C5, C6 et C8 (conformes à l'invention)

Les catalyseurs C1, C2, C3, C4 et C7 (non conformes à l'invention) et C5, C6, C8 (conformes à l'invention) ont été testés en HDS de gazole.

Caractéristiques de la charge gazole utilisée :

- |    |                          |                          |
|----|--------------------------|--------------------------|
| 15 | - Densité à 15 °C :      | 0,8522 g/cm <sup>3</sup> |
|    | - Soufre :               | 1,44 % en poids          |
|    | - Distillation Simulée : |                          |
|    | • PI :                   | 155 °C                   |
|    | • 10 % :                 | 247 °C                   |
|    | • 50 % :                 | 315 °C                   |
| 20 | • 90 % :                 | 392 °C                   |
|    | • PF :                   | 444 °C                   |

Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut. Après sulfuration in situ à 350 °C dans l'unité sous pression au moyen du gazole du test auquel est additionné 2 % en poids de  
 25 diméthyldisulfure, le test d'hydrodésulfuration a été conduit dans les conditions opératoires suivantes : une pression totale de 7 MPa, un volume de catalyseur de 30 cm<sup>3</sup>, une température de 330 à 360 °C, un débit d'hydrogène de 24l/h et un débit de charge de 60 cm<sup>3</sup>/h.

Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 1. Elles sont exprimées en degrés Celsius à partir d'un catalyseur comparatif choisi comme référence (C2) : elles correspondent à l'écart de température à appliquer pour atteindre 50 ppm de soufre dans l'effluent. Une  
5 valeur négative signifie que la cible de teneur en soufre est atteinte pour une température plus basse et qu'il y a donc un gain d'activité. Une valeur positive signifie que la cible de teneur en soufre est atteinte pour une température plus élevée et qu'il y a donc une perte d'activité. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 1.

10 Le Tableau 1 montre clairement le gain sur l'effet catalytique apporté par l'acide  $\gamma$ -cétovalérique. En effet, les catalyseurs C5 et C6 (selon l'invention) présentent des activités supérieures à celles obtenues pour tous les autres catalyseurs évalués à mêmes proportions molaires de composé organique (1 mol/mol<sub>Mo</sub>).

Le gain est aussi maximisé, à même quantité d'additif, le catalyseur C5 est plus  
15 actif que les catalyseurs C3 et C4 respectivement obtenus avec de l'acide citrique ou du TEG et qui sont 4,7°C et 2,5°C moins actifs.

L'activité du catalyseur C6 reste très supérieure à celle du catalyseur de base C2 ou d'un catalyseur séché C1 sans acide  $\gamma$ -cétovalérique.

L'avantage du catalyseur selon l'invention reste significatif à plus faible proportion  
20 de composé organique, comme le montre le catalyseur C8 avec ainsi une efficacité intrinsèque de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique supérieure à celle des autres composés pour lesquels il est nécessaire d'introduire une plus grande proportion de composé pour observer un effet catalytique important.

Tableau 1 : Activité relative à iso-volume en hydrosulfuration de gazole des catalyseurs C1, C2, C3, C4 et C7 (non conformes à l'invention) et C5, C6, C8 (conformes à l'invention) par rapport au catalyseur C2 (non-conforme)

Catalyseur (comparatif ou selon l'invention)	Composé organique utilisé et rapport molaire / Mo	Mode d'introduction du composé organique (post-/co-/pré- imprégnation)	Traitement thermique	Activité HDS
C1 (comp)	néant	Sans objet	Séché 120°C	Base + 1.1°C
C2 (comp)	néant	Sans objet	Calciné	Base
C3 (comp)	Acide citrique – 1,0	CO	Séché 120°C	Base - 3.1°C
C4 (comp)	TEG – 1,0	CO	Séché 120°C	Base – 5,3°C
<b>C5 (inv)</b>	<b>Acide <math>\gamma</math>-cétovalérique – 1,0</b>	<b>CO</b>	<b>Séché 120°C</b>	<b>Base – 7,8°C</b>
<b>C6 (inv)</b>	<b>Acide <math>\gamma</math>-cétovalérique – 1,0</b>	<b>PRE</b>	<b>Séché 120 °C</b>	<b>Base – 6,5°C</b>
C7 (comp)	Acide citrique – 0,25	CO	Séché 120°C	Base – 2,2°C
<b>C8 (inv)</b>	<b>Acide <math>\gamma</math>-cétovalérique – 0,25</b>	<b>CO</b>	<b>Séché 120°C</b>	<b>Base – 4,2°C</b>

## REVENDICATIONS

1. Catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un élément du groupe VIII, au moins un élément du groupe VIB, et de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.
- 5 2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel la teneur en élément du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur et la teneur en élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 10 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.
- 10 3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le rapport molaire élément du groupe VIII sur élément du groupe VIB dans le catalyseur est compris entre 0,1 et 0,8.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, lequel contient en outre du phosphore, la teneur en phosphore étant comprise entre 0,1 et 20 % poids  
15 exprimé en  $P_2O_5$  par rapport au poids total du catalyseur et le rapport phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la teneur en acide  $\gamma$ -cétovalérique est comprise entre 1 et 35 % poids par rapport au poids total  
20 du catalyseur.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, lequel contient en outre un composé organique autre que l'acide  $\gamma$ -cétovalérique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
7. Catalyseur selon la revendication 6, dans lequel le composé organique est  
25 choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone,



sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide.

8. Catalyseur selon la revendication 7, dans lequel le composé organique est choisi parmi le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide maléique, l'acide citrique, le diméthylformamide, la bicine, ou la tricine.
9. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le support contient de 0,1 à 50% poids de zéolithe.
10. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est au moins partiellement sulfuré.
11. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant les étapes suivantes :
  - a) on met en contact au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII, de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, ou on met en contact un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore avec de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique, de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
  - b) on sèche ledit précurseur de catalyseur issu de l'étape a) à une température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape a) est l'étape suivante :
  - a') on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement du phosphore de manière à obtenir un précurseur de catalyseur.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1) on imprègne un support à base d'alumine ou de silice ou de silice- alumine par au moins une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore pour obtenir un support imprégné,
- a2) on sèche le support imprégné obtenu à l'étape a1) à une température inférieure à 200°C pour obtenir un support imprégné séché, et optionnellement on calcine le support imprégné séché pour obtenir un support imprégné calciné,
- a3) on imprègne le support imprégné séché et éventuellement calciné obtenu à l'étape a2) par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- a4) optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a3).

14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1') on prépare un support comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique et éventuellement au moins une partie du phosphore,
- a2') on imprègne le support obtenu à l'étape a1') par une solution d'imprégnation comprenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,
- a3') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a2').

15. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- a1'') on met en contact par co-imprégnation une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, au moins un élément du groupe VIII, au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre,

et éventuellement du phosphore avec un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine de manière à obtenir un support imprégné, a2'') on sèche le support imprégné issu de l'étape a1'') à une température inférieure à 200°C, sans le calciner ultérieurement, pour obtenir un support imprégné séché,

5 a3'') on met en contact le support imprégné séché issu de l'étape a2'') avec une solution d'un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre identique ou différent de celui utilisé dans l'étape a1'') de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,

10 a4'') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a3''),

et au moins un des composés organiques de l'étape a1'') ou de l'étape a3'') est l'acide  $\gamma$ -cétovalérique.

16. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape a) comprend les étapes suivantes :

15

a1''') on imprègne un catalyseur régénéré contenant un support à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine, au moins un composant d'un élément du groupe VIB, au moins un composant d'un élément du groupe VIII et éventuellement du phosphore par une solution d'imprégnation comprenant au moins l'acide  $\gamma$ -cétovalérique de manière à obtenir un précurseur de catalyseur,

20 a2''') optionnellement, on laisse mûrir le précurseur de catalyseur obtenu à l'étape a1''').

17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, dans lequel le rapport molaire de l'acide  $\gamma$ -cétovalérique par élément(s) du groupe VIII est compris entre 0,1 et 5,0 mol/mol.

25

18. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 ou préparé selon l'une des revendications 10 à 17 dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/055329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01J31/04 B01J37/20 B01J37/02 B01J23/882 C10G45/50  
ADD.

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01J C10G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 482 817 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]) 29 April 1992 (1992-04-29) claims 1-8; examples 1-13 -----	1-18
A	WO 2012/127128 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; SIMON LAU) 27 September 2012 (2012-09-27) page 3, last paragraph; claims 1-23; examples 2-3 -----	1-18
A	WO 2013/093228 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 27 June 2013 (2013-06-27) page 24, paragraph 1; claims 1-12; examples 4,5; tables 1,2 -----	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2016

Date of mailing of the international search report

08/06/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bork, Ana-Maria

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/055329

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0482817	A1	29-04-1992	CA 2053370 A1 18-04-1992
		DE 69115638 D1 01-02-1996	
		DE 69115638 T2 15-05-1996	
		EP 0482817 A1 29-04-1992	
		JP 3244692 B2 07-01-2002	
		JP H04156948 A 29-05-1992	
		US 5232888 A 03-08-1993	
-----			
WO 2012127128	A1	27-09-2012	CA 2825958 A1 27-09-2012
		CN 103501902 A 08-01-2014	
		EP 2686105 A1 22-01-2014	
		FR 2972648 A1 21-09-2012	
		JP 2014514142 A 19-06-2014	
		RU 2013146532 A 27-04-2015	
		US 2014076780 A1 20-03-2014	
		WO 2012127128 A1 27-09-2012	
-----			
WO 2013093228	A1	27-06-2013	CN 104203407 A 10-12-2014
		CO 7010841 A2 31-07-2014	
		EP 2794104 A1 29-10-2014	
		FR 2984764 A1 28-06-2013	
		JP 2015506827 A 05-03-2015	
		KR 20140123937 A 23-10-2014	
		RU 2014130016 A 10-02-2016	
		US 2013165316 A1 27-06-2013	
		WO 2013093228 A1 27-06-2013	
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/055329

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B01J31/04      B01J37/20      B01J37/02      B01J23/882      C10G45/50 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J   C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 482 817 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]) 29 avril 1992 (1992-04-29) revendications 1-8; exemples 1-13 -----	1-18
A	WO 2012/127128 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; SIMON LAU) 27 septembre 2012 (2012-09-27) page 3, dernier alinéa; revendications 1-23; exemples 2-3 -----	1-18
A	WO 2013/093228 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 27 juin 2013 (2013-06-27) page 24, alinéa 1; revendications 1-12; exemples 4,5; tableaux 1,2 -----	1-18
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">17 mai 2016</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">08/06/2016</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Bork, Ana-Maria</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/055329

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0482817	A1	29-04-1992	CA 2053370 A1	18-04-1992
			DE 69115638 D1	01-02-1996
			DE 69115638 T2	15-05-1996
			EP 0482817 A1	29-04-1992
			JP 3244692 B2	07-01-2002
			JP H04156948 A	29-05-1992
			US 5232888 A	03-08-1993
-----				
WO 2012127128	A1	27-09-2012	CA 2825958 A1	27-09-2012
			CN 103501902 A	08-01-2014
			EP 2686105 A1	22-01-2014
			FR 2972648 A1	21-09-2012
			JP 2014514142 A	19-06-2014
			RU 2013146532 A	27-04-2015
			US 2014076780 A1	20-03-2014
			WO 2012127128 A1	27-09-2012
-----				
WO 2013093228	A1	27-06-2013	CN 104203407 A	10-12-2014
			CO 7010841 A2	31-07-2014
			EP 2794104 A1	29-10-2014
			FR 2984764 A1	28-06-2013
			JP 2015506827 A	05-03-2015
			KR 20140123937 A	23-10-2014
			RU 2014130016 A	10-02-2016
			US 2013165316 A1	27-06-2013
			WO 2013093228 A1	27-06-2013
-----				