

⑯ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE

⑪ Nº de publication : **3 044 677**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
⑯ Nº d'enregistrement national : **15 61975**
⑮ Int Cl⁸ : **C 10 G 47/20** (2017.01), B 01 J 29/06, 37/00

⑯

BREVET D'INVENTION

B1

⑯ PROCÉDÉ D'HYDROCRAQUAGE DE CHARGES HYDROCARBONÉES UTILISANT UN CATALYSEUR COMPRENNANT UNE ZÉOLITHÉ ET UNE ALUMINE MESOPOREUSE AMORPHE.

⑯ Date de dépôt : 08.12.15.

⑯ Priorité :

⑯ Date de mise à la disposition du public de la demande : 09.06.17 Bulletin 17/23.

⑯ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 12.01.18 Bulletin 18/02.

⑯ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑯ Demandeur(s) : **IFP ENERGIES NOUVELLES**
Etablissement public — FR.

⑯ Inventeur(s) : BOUALLEG MALIKA, DAUDIN ANTOINE et GUILLOU EMMANUELLE.

⑯ Titulaire(s) : **IFP ENERGIES NOUVELLES**
Etablissement public.

⑯ Mandataire(s) : **IFP ENERGIES NOUVELLES**.



Domaine technique

La présente invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant par exemple des composés aromatiques, et/ou oléfiniques, et/ou naphténiques, et/ou paraffiniques, dont charges issues du procédé Fischer-Tropsch et contenant 5 éventuellement des métaux, et/ou de l'azote, et/ou de l'oxygène et/ou du soufre.

L'objectif du procédé d'hydrocraquage est essentiellement la production de distillats moyens, c'est-à-dire une coupe kérósène ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 250 °C, et une coupe gazole ayant un point d'ébullition compris entre 250 et 380 °C.

En particulier, la présente invention se rapporte à l'utilisation dans un procédé 10 d'hydrocraquage d'une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 340 °C et un point d'ébullition final inférieur à 540 °C d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 15 atomes d'oxygène (12MR), et au moins un liant comprenant au moins une alumine mésoporeuse amorphe présentant une distribution poreuse spécifique ladite alumine présentant une connectivité très élevée par rapport aux alumines de l'art antérieur. Ladite alumine mésoporeuse amorphe est avantageusement mise en forme à partir d'un gel d'alumine présentant une haute dispersibilité, ledit gel d'alumine étant lui-même obtenu par 20 précipitation d'au moins un sel d'aluminium selon un procédé spécifique.

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à l'utilisation dans un procédé d'hydrocraquage de ladite charge hydrocarbonée d'un catalyseur comprenant un support comprenant au moins une zéolithe et au moins un liant comprenant au moins une alumine mésoporeuse amorphe, mise en forme à partir d'un gel d'alumine, ledit gel d'alumine étant 25 préparée selon un procédé de préparation par précipitation spécifique, permettant l'obtention d'au moins 40% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue du procédé de préparation du gel, dès la première étape de précipitation, la quantité d'alumine formée à l'issue de la première étape de précipitation pouvant même atteindre 100%.

Art Antérieur

L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé très important du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, des fractions plus légères telles que essences, carburéacteurs et gazoles légers que recherche 5 le raffineur pour adapter sa production à la structure de la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant fournir d'excellentes bases pour huiles. Par rapport au craquage catalytique, l'intérêt de l'hydrocraquage catalytique est de fournir des distillats moyens de très bonne qualité. Inversement l'essence produite présente un indice d'octane beaucoup plus faible que celle 10 issue du craquage catalytique.

L'hydrocraquage est un procédé qui tire sa flexibilité de trois éléments principaux qui sont, les conditions opératoires utilisées, les types de catalyseurs employés et le fait que l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées peut être réalisé en une ou deux étapes.

Les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans les procédés d'hydrocraquage sont tous du 15 type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports dont les surfaces varient généralement de 150 à $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumine amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un 20 ou plusieurs métaux du groupe VIB de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est un des paramètres qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction 25 hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs, travaillant à température en général élevée (supérieure ou égale à 390-400 °C), et à vitesse spatiale d'alimentation faible (la VVH exprimée en volume de charge à traiter par unité de volume de catalyseur et par heure est généralement inférieure ou égale à 2), mais dotés d'une très bonne sélectivité en distillats moyens (carburéacteurs et gazoles). Inversement, une fonction acide forte et une fonction 30 hydrogénante faible donnent des catalyseurs actifs, mais présentant de moins bonnes sélectivités en distillats moyens.

Un type de catalyseurs conventionnels d'hydrocraquage est à base de supports amorphes modérément acides, tels les silice-alumines par exemple. Ces systèmes sont utilisés pour produire des distillats moyens de bonne qualité, et éventuellement, des bases huiles. Ces catalyseurs sont par exemple utilisés dans les procédés en une étape. L'inconvénient de ces

5 catalyseurs à base de support amorphe est leur faible activité.

Les catalyseurs comportant par exemple de la zéolithe Y de type structural FAU, ou les catalyseurs comportant par exemple une zéolithe de type bêta présentent quant à eux une activité catalytique supérieure à celle des silice-alumines, mais présentent des sélectivités en distillats moyens (carburéacteurs et gazoles) plus faibles. Cette différence est attribuée à

10 la différence de force des sites acides sur les deux types de matériaux.

L'art antérieur fait état de nombreux travaux afin d'améliorer la sélectivité en distillats moyens des catalyseurs zéolithiques dans les procédés d'hydrocraquage. Ces derniers sont composés d'une phase hydrogénante de composition très variable (différents métaux), généralement déposée sur un support contenant une zéolithe, le plus souvent la zéolithe Y.

15 La phase hydrogénante est active sous forme sulfure.

Par exemple, on peut citer les travaux relatifs à la modification de la zéolithe Y par exemple par désalumination par steaming ou attaque acide de la zéolithe Y, l'utilisation de catalyseurs composites, ou l'utilisation de petits cristaux de zéolithes Y. D'autres demandes de brevets comme la demande WO2007/126419 décrivent l'utilisation de mélange de zéolithes telles que les zéolithes Beta et USY pour l'amélioration des performances des catalyseurs d'hydrocraquage.

En particulier, le brevet US 7 790 652 décrit un nouveau support alumine présentant une distribution poreuse bien spécifique, pouvant être utilisé comme support de catalyseur dans un procédé d'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes. Ledit support comprenant de l'alumine présente un diamètre moyen des pores compris entre 100 et 140 Å, une distribution de taille dont la largeur est de moins de 33Å, un volume poreux d'au moins 0,75 ml/g dans lequel moins de 5% du volume poreux dudit support est présent dans les pores ayant un diamètre supérieur à 210Å.

Ledit support utilisé en combinaison avec une phase active hydrogénante permet d'obtenir des performances catalytiques inattendues dans le cas où il est utilisé en hydroconversion des charges lourdes ayant de préférence une majorité de ses composants bouillant à une température supérieure à 343°C. En particulier, le procédé d'hydroconversion de charges

30

lourdes selon le brevet US 7 790 652 permet d'obtenir une conversion des composés hydrocarbonés bouillant à une température supérieure à 524 °C fortement améliorée par rapport aux conversions obtenues avec des catalyseurs classiques de l'art antérieur.

Ledit support alumine est préparé selon une méthode comprenant une première étape de

5 formation d'une dispersion d'alumine par le mélange, de manière contrôlée, d'une première solution aqueuse alcaline et d'une première solution aqueuse acide, au moins une desdites solutions acide et basiques, ou les deux comprenant un composé aluminique. Les solutions acide et basique sont mélangées dans des proportions telles que le pH de la dispersion résultante est compris entre 8 et 11. Les solutions acide et basique sont également 10 mélangées dans des quantités permettant d'obtenir une dispersion contenant la quantité désirée d'alumine, en particulier, la première étape permet l'obtention de 25 à 35% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation. La première étape opère à une température comprise entre 20 et 40 °C. Quand 15 la quantité d'alumine désirée est formée, la température de la suspension est augmentée à une température comprise entre 45 et 70 °C, puis la suspension chauffée est ensuite soumise à une deuxième étape de précipitation par mise en contact de ladite suspension avec une seconde solution aqueuse alcaline et une seconde solution aqueuse acide, au moins l'une des deux solutions ou les deux comprenant un composé aluminique. De même, 20 le pH est réglé entre 8 et 10,5 par les proportions des solutions acide et basique ajoutées et la quantité restante d'alumine à former dans la deuxième étape est apportée par les quantités des deuxièmes solutions acide et basique ajoutées. La deuxième étape opère à une température comprise entre 20 et 40 °C. Le gel d'alumine ainsi formé comprend au moins 95% de boehmite. La dispersibilité du gel d'alumine ainsi obtenu n'est pas 25 mentionnée. Le gel d'alumine est ensuite filtré, lavé et éventuellement séché selon les méthodes connues de l'homme du métier, sans étape de traitement hydrothermal préalable, pour produire une poudre d'alumine qui est ensuite mise en forme selon les méthodes connues de l'homme du métier puis calciné pour produire le support alumine final.

La première étape de précipitation du procédé de préparation du brevet US 7 790 652 est

30 limitée à une production d'alumine faible, comprise entre 25 et 35% poids, car une production d'alumine plus élevée à l'issue de la première étape ne permet pas une filtration optimale du gel obtenu. Par ailleurs, l'augmentation de la production d'alumine dans la première étape du brevet Shell ne permettrait pas la mise en forme du gel ainsi obtenu.

La demanderesse a découvert que l'utilisation dans un procédé d'hydrocraquage d'au charge hydrocarbonée d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par 5 un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR), et au moins un liant comprenant au moins une alumine mésoporeuse amorphe préparée à partir d'un procédé de préparation spécifique permettant l'obtention d'un gel d'alumine très dispersible permettait d'améliorer la sélectivité en distillats moyens tout en conservant ou en améliorant l'activité catalytiques desdits catalyseurs zéolithiques, par rapport à des catalyseurs d'hydrocraquage de l'art antérieur.

10 En particulier, l'utilisation dans le support du catalyseur, un liant comprenant au moins ladite alumine spécifique présentant une connectivité élevée de par son procédé de préparation, permet d'éviter le surcraquage de la charge traitée et ainsi de limiter la production de produits légers non incorporables aux pool distillats moyens.

15 Un objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé d'hydrocraquage d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et un point d'ébullition final inférieur à 540°C mettant en œuvre au moins un catalyseur présentant des performances catalytiques améliorées, notamment en terme de sélectivité en distillats moyens, tout en conservant ou en améliorant l'activité catalytiques desdits catalyseurs zéolithiques, par rapport à des 20 catalyseurs d'hydrocraquage de l'art antérieur.

Un autre objet de l'invention est de fournir un procédé d'hydrocraquage de ladite charge hydrocarbonée permettant de produire des bases distillats moyens, en particulier une base kérésène et/ou une base gazole, tout en limitant la production de produits légers non incorporables auxdites bases.

25 **Résumé et intérêt de l'invention**

La présente invention a pour objet un procédé d'hydrocraquage d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300°C et un point d'ébullition final inférieur à 540°C, à une température comprise entre 200°C et 480°C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa 30 avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée compris entre 80 et 5000 litres par litre et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans

le réacteur comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹, ledit procédé utilisant au moins un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR), et au moins un liant comprenant au moins une alumine mésoporeuse amorphe,

ledit support comprenant au moins ladite zéolithe et au moins ledit liant, étant préparé selon au moins les étapes suivantes :

- a) une étape de précipitation, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,
- b) une étape de traitement hydrothermal de la suspension chauffée à une température comprise entre 50 et 200 °C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,
- c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement hydrothermal, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu,
- d) une étape de séchage du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) pour obtenir une poudre,
- e) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) en mélange avec au moins ladite zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR) pour obtenir le matériau cru,

- f) une étape de calcination du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau.

Un des avantages de la présente invention réside dans la mise en œuvre, dans un procédé

- 5 d'hydrocraquage d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et un point d'ébullition final inférieur à 540°C, d'un catalyseur zéolithique comprenant un liant comprenant une alumine préparée selon un procédé bien spécifique, à partir d'un gel d'alumine très dispersible, lui-même obtenu selon un procédé de préparation bien spécifique permettant la
10 mise en forme dudit gel. Le gel d'alumine, à l'origine de l'alumine utilisée comme liant dans le support du catalyseur est préparé à partir d'une étape de précipitation dans laquelle au moins 40% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue dudit procédé de préparation du gel, sont formés dès la première étape de précipitation. Ce procédé est réalisé grâce à la mise en œuvre d'une étape de traitement hydrothermal et en
15 particulier une étape de mûrissement permettant l'obtention d'un support présentant une filtrabilité améliorée, et facilitant sa mise en forme.

Le procédé de préparation de l'alumine permet l'obtention d'une alumine présentant une porosité très connectée, c'est-à-dire présentant un nombre de pores adjacents très important. Une connectivité élevée représente un avantage important pour la diffusion des

- 20 molécules de ladite charge à traiter lors de la mise en œuvre du procédé d'hydrocraquage selon l'invention utilisant ce matériau. Une meilleure diffusion des réactifs permet d'avoir une concentration plus homogène au sein du catalyseur et permet donc à une plus grande majorité des sites catalytiques de travailler au mieux de ses possibilités.

Dans toute la suite du texte, la connectivité de l'alumine utilisée comme liant du catalyseur

- 25 utilisé dans le procédé selon l'invention est représentative de la totalité de la porosité de l'alumine et en particulier de la totalité de la mésoporosité de l'alumine, c'est-à-dire de la totalité des pores ayant un diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm.

La connectivité est une grandeur relative mesurée selon la procédure décrite dans la publication de Seaton (Liu H., Zhang L., Seaton N.A., Chemical Engineering Science, 47,

- 30 17-18, pp.4393-4404, 1992). Il s'agit d'une simulation Monte-Carlo à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Ces paramètres de connectivité sont basés sur la théorie de la percolation. La connectivité est relié aux nombres de pores adjacents et représente un avantage pour la diffusion lors des réactions catalytiques des molécules à traiter.

Dans toute la suite du texte, l'indice de dispersibilité est défini comme le poids de gel d'alumine peptisée que l'on peut disperser par centrifugation dans un tube en polypropylène à 3600G pendant 10 min.

La dispersibilité est mesuré en dispersant 10% de boehmite ou gel d'alumine dans une suspension d'eau contenant également 10% d'acide nitrique par rapport à la masse de boehmite. Puis, on centrifuge la suspension à 3600G rpm pendant 10 min. Les sédiments recueillis sont séchés à 100 °C une nuit puis pesés.

On obtient le taux de dispersibilité, noté ID par le calcul suivant : $ID(\%) = 100\% - \text{masse de sédiments séchés}(\%)$.

10 **Description détaillée du catalyseur selon l'invention**

L'invention concerne un procédé d'hydrotraitemet d'eau moins une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 340 °C et un point d'ébullition final inférieur à 540 °C.

Charges

15 Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrocraquage selon l'invention. La charge mise en œuvre dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 540 °C, de préférence dont au moins 60% poids, de manière préférée dont au moins 75% poids et de 20 manière plus préférée dont au moins 80% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 540 °C.

La charge est avantagéusement choisie parmi les LCO (Light Cycle Oil (gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique)), les distillats atmosphériques, les distillats sous vide tels que par exemple gasoils issus de la distillation directe du brut ou d'unités de 25 conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, et les huiles désasphaltées, les 30 paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, prises seules ou en mélange. La liste ci-dessus n'est pas limitative. Lesdites charges ont de préférence un point d'ébullition T5

supérieur à 300 °C, de préférence supérieur à 340 °C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 300 °C, et de manière préférée supérieur à 340 °C.

La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est 5 avantageusement supérieure à 500 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% poids, de manière préférée comprise entre 0,2 et 4% poids et de manière encore plus préférée 10 entre 0,5 et 3 % poids.

La charge peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans les procédés selon l'invention est de préférence inférieure à 1 ppm poids.

La charge peut éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes est 15 généralement inférieure à 3000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm poids, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

Conformément à l'invention, le procédé d'hydrocraquage de ladite charge hydrocarbonée selon l'invention est mis en œuvre à une température comprise entre 200 °C et 480 °C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par 20 volume de charge hydrocarbonée compris entre 80 et 5000 litres par litre et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹.

De préférence, le procédé d'hydrocraquage selon l'invention opèrent en présence 25 d'hydrogène, comprise entre 250 et 480 °C, de manière préférée entre 320 et 450 °C, de manière très préférée entre 330 et 435 °C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, à la vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹, de préférence 0,1 et 6 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est 30 compris entre 100 et 2000 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, et mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15%pds et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%pds.

5 De préférence, le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique, pris seuls ou en mélange, ledit catalyseur étant un catalyseur phase sulfure.

De préférence, les métaux du groupe VIB de la classification périodique sont choisis dans le groupe formé par le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange. Selon un mode 10 de réalisation préféré, le métal du groupe VIB est le molybdène. Selon un autre mode de réalisation préféré, le métal du groupe VIB est le tungstène.

De préférence, les métaux non nobles du groupe VIII de la classification périodique sont choisis dans le groupe formé par le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange. Selon un mode de réalisation préféré, le métal du groupe VIII non noble est le cobalt. Selon un autre 15 mode de réalisation préféré, le métal du groupe VIII non noble est le nickel.

De préférence, ledit catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, les métaux non nobles du groupe VIII étant choisi dans le groupe formé par le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange et les métaux du groupe VIB étant choisi dans le groupe formé par le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange. 20

D'une manière avantageuse, on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, les associations préférées sont : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, cobalt-tungstène, nickel-tungstène et encore plus avantageusement nickel-molybdène et nickel-tungstène.

25 Dans le cas où le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VIB est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 10 et 35 % en poids et de manière très préférée entre 15 et 30 % en poids et la teneur en métal non noble du groupe VIII est 30 avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à

la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 1 et 8 % en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6 % en poids.

Dans le cas où le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, ledit catalyseur est un catalyseur sulfuré.

5 Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-molybdène, nickel-molybdène-tungstène, nickel-cobalt-tungstène.

D'une manière avantageuse, on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-niobium-molybdène, cobalt-niobium-molybdène, nickel-niobium-tungstène, cobalt-niobium-tungstène, les associations préférées étant : nickel-niobium-molybdène, cobalt-niobium-

10 molybdène. Il est également possible d'utiliser des associations de quatre métaux par exemple nickel-cobalt-niobium-molybdène.

Le catalyseur peut également avantageusement contenir :

15 - de 0 à 50% en poids d'oxyde, de préférence de 0,1 à 15% en poids et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% en poids par rapport à la masse totale du catalyseur d'au moins un élément dopant choisi dans le groupe constitué par le silicium, le bore et le phosphore, et de préférence le phosphore,

20 - de 0 à 60% en poids, de préférence de 0,1 à 50% en poids, et de manière encore plus préférée de 0,1 à 40% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale du catalyseur, d'au moins un élément choisi dans le groupe VB et de préférence le niobium et éventuellement encore

- de 0 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale du catalyseur d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.

Conformément à l'invention, le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention 25 comporte au moins au moins une zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR), et au moins un liant comprenant au moins une alumine mésoporeuse amorphe, ledit support comprenant et de préférence étant constitué de, de préférence :

30 - 1 à 80% en poids, de préférence de 1 à 70% en poids, de manière encore plus préférée de 5 à 50% en poids, et de manière très préférée 5 à 40% en poids de ladite zéolithe par rapport à la masse totale dudit support,

- 20 à 99% en poids, de préférence de 30 à 99% de manière préférée de 50 à 95% en poids, et de manière très préférée de 60 à 95% en poids par rapport à la masse totale dudit support, d'au moins ledit liant.

La zéolithe utilisée dans le support du catalyseur est avantageusement choisie parmi les

5 zéolites de type structural FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, prises seules ou en mélange et de préférence parmi les zéolites de type structural FAU et BEA, prises seules ou en mélange.

Dans un mode de réalisation préférée, la zéolithe est choisie parmi la zéolithe Y et la zéolithe béta prises seules ou en mélange et de préférence la zéolithe est la zéolithe Y ou

10 USY.

Lesdits zéolites sont avantageusement définies dans la classification "Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition", Ch. Baerlocher, L. B. Mc Cusker, D.H. Olson, 6ème Edition, Elsevier, 2007, Elsevier".

La zéolithe utilisée selon l'invention peut avantageusement avoir subit des traitements afin

15 de la stabiliser ou de créer de la mésoporosité. Ces modifications sont avantageusement réalisées par l'une au moins des techniques de désalumination connues de l'homme du métier, et par exemple le traitement hydrothermique ou l'attaque acide.

Conformément à l'invention, le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention est avantageusement préparé selon le procédé de préparation

20 comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) au moins une étape de précipitation, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les

étapes de précipitation, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,

- 5 b) une étape de traitement hydrothermal de la suspension chauffée à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,
- c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement hydrothermal, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu,
- d) une étape de séchage du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) pour obtenir une poudre,
- 10 e) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) en mélange avec au moins ladite zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR) pour obtenir le matériau cru,
- 15 f) une étape de calcination du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau.

Dans le cas où le taux d'avancement de ladite étape a) de précipitation est de 100%, ladite étape a) de précipitation permet généralement l'obtention d'une suspension d'alumine ayant une concentration en Al_2O_3 comprise entre 20 et 100 g/L, de préférence entre 20 et 80 g/L,
20 de manière préférée entre 20 et 50 g/L.

Le mélange dans le milieu réactionnel aqueux d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide nécessite soit, qu'au moins le précurseur basique ou le précurseur acide comprenne de l'aluminium, soit que les deux précurseurs basique et acide comprennent de l'aluminium.

25 Les précurseurs basiques comprenant de l'aluminium sont l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium. Le précurseur basique préféré est l'aluminate de sodium.

Les précurseurs acides comprenant de l'aluminium sont le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium et le nitrate d'aluminium. Le précurseur acide préféré est le sulfate d'aluminium.

De préférence, le milieu réactionnel aqueux est de l'eau.

30 De préférence, ladite étape a) opère sous agitation.

De préférence, ladite étape a) est réalisée en l'absence d'additif organique.

Les précurseurs acide et basique, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, sont mélangées, de préférence en solution, dans le milieu réactionnel aqueux, dans des proportions telles que le pH de la suspension résultante est compris entre 8,5 et 10,5.

5 Conformément à l'invention, c'est le débit relatif des précurseurs acide et basique qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, qui est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5.

Dans le cas préféré où les précurseurs basique et acide sont respectivement l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est avantageusement compris entre 1,6 et 2,05.

10 Pour les autres précurseurs basique et acide, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, les ratio massiques base/acide sont établis par une courbe de neutralisation de la base par l'acide. Une telle courbe est obtenue aisément par l'homme du métier.

15 De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée à un pH compris entre 8,5 et 10 et de manière très préférée entre 8,7 et 9,9.

20 Les précurseurs acide et basique sont également mélangés dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite étape a) permet l'obtention de 40 à 100% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation.

25 Conformément à l'invention, c'est le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium qui est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de ladite étape a) de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation.

30 De préférence, le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 45 et 90 % et de manière préférée entre 50 à 85%. Dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de l'étape a) de précipitation est inférieur à 100%, une deuxième étape de précipitation est nécessaire de manière à augmenter la quantité d'alumine formée. Dans ce cas, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de

ladite étape a) de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation du procédé de préparation selon l'invention.

Ainsi, en fonction de la concentration en alumine visée à l'issue de la ou des étapes de précipitation, de préférence comprise entre 20 et 100 g/L, les quantités d'aluminium devant

5 être apportées par les précurseurs acide et/ou basique sont calculées et le débit des précurseurs est réglé en fonction de la concentration desdits précurseurs en aluminium ajoutés, de la quantité d'eau ajouté dans le milieu réactionnel et du taux d'avancement requis pour la ou les étapes de précipitation.

Les débit du ou des précurseurs acide et/ou basique contenant de l'aluminium dépendent de

10 la dimension du réacteur utilisé et ainsi de la quantité d'eau ajouté dans le milieu réactionnel.

De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée à une température comprise entre 10 et 45 °C, de manière préférée entre 15 et 45 °C, de manière plus préférée entre 20 et 45 °C et de manière très préférée entre 20 et 40 °C.

15 Il est important que ladite étape a) de précipitation opère à basse température. Dans la cas où ledit procédé de préparation selon l'invention comprend deux étapes de précipitation, l'étape a) de précipitation est avantageusement réalisée à température inférieure à la température de la deuxième étape de précipitation.

De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée pendant une durée comprise

20 entre 5 et 20 minutes, et de manière préférée de 5 à 15 minutes.

Conformément à l'invention, ledit procédé de préparation comprend une étape b) de traitement hydrothermal de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation, ladite étape de traitement hydrothermal opérant à une température comprise entre 60 et 200 °C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures.

25 De préférence, ladite étape b) de traitement hydrothermal est une étape de mûrissement.

De préférence, ladite étape b) de traitement hydrothermal opère à une température comprise entre 65 et 150 °C, de préférence entre 65 et 130 °C, de manière préférée entre 70 et 110 °C de manière très préférée entre 70 et 95 °C.

De préférence, ladite étape b) de traitement hydrothermal est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 40 minutes et 5 heures, de préférence entre 40 minutes et 3 heures et de manière préférée entre 45 minutes et 2 heures.

deuxième étape de précipitation optionnelle

- 5 Selon un mode de réalisation préféré, dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de l'étape a) de précipitation est inférieur à 100%, ledit procédé de préparation comprend de préférence, une deuxième étape de précipitation.

Ladite deuxième étape de précipitation permet d'augmenter la proportion d'alumine produite.

- 10 Dans le cas où une deuxième étape de précipitation est mise en œuvre, une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation est avantageusement mise en œuvre entre les deux étapes de précipitations.

- 15 De préférence, ladite étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), mise en œuvre entre ladite étape a) et la deuxième étape de précipitation opère à une température comprise entre 20 et 90°C, de préférence entre 30 et 80°C, de manière préférée entre 30 et 70°C et de manière très préférée entre 40 et 65°C.

De préférence, ladite étape de chauffage est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes et de préférence entre 7 et 35 minutes.

Ladite étape de chauffage est avantageusement mise en œuvre selon toutes les méthodes de chauffage connues de l'homme du métier.

- 20 Selon ledit mode de réalisation préféré, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage, ladite deuxième étape opérant par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape

compris entre 0 et 60%, ledit taux d'avancement de la deuxième étape étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C, et pendant une durée

5 comprise entre 2 minutes et 50 minutes.

De même que dans la première étape de précipitation a), l'ajout dans la suspension chauffée, d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide nécessite soit, qu'au moins le précurseur basique ou le précurseur acide comprenne de l'aluminium, soit que les deux précurseurs basique et acide comprennent de l'aluminium.

10 Les précurseurs basiques comprenant de l'aluminium sont l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium. Le précurseur basique préféré est l'aluminate de sodium.

Les précurseurs acides comprenant de l'aluminium sont le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium et le nitrate d'aluminium. Le précurseur acide préféré est le sulfate d'aluminium.

De préférence, ladite deuxième étape de précipitation opère sous agitation.

15 De préférence, ladite deuxième étape est réalisée en l'absence d'additif organique.

Les précurseurs acide et basique, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, sont mélangées, de préférence en solution, dans le milieu réactionnel aqueux, dans des proportions telles que le pH de la suspension résultante est compris entre 8,5 et 10,5.

20 De même que dans l'étape a) de précipitation, c'est le débit relatif des précurseurs acide et basique qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, qui est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5.

Dans le cas préféré où les précurseurs basique et acide sont respectivement l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est avantageusement compris entre 1,6 et 2,05.

25 Pour les autres précurseurs basique et acide, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, les ratio massique base/acide sont établis par une courbe de neutralisation de la base par l'acide. Une telle courbe est obtenue aisément par l'homme du métier.

De préférence, ladite deuxième étape de précipitation est réalisée à un pH compris entre 8,5 et 10 et de manière préférée entre 8,7 et 9,9.

Les précurseurs acide et basique sont également mélangés dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite deuxième étape de précipitation permet l'obtention de 0 à 60% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation.

De même que dans l'étape a) de précipitation, c'est le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium qui est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et 60%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée de la ou les étapes de précipitation.

De préférence, le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 10 et 55 % et de préférence entre 15 à 55%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation du procédé de préparation selon l'invention.

Ainsi, en fonction de la concentration en alumine visée à l'issue de la ou des étapes de précipitation, de préférence comprise entre 20 et 100 g/L, les quantités d'aluminium devant être apportées par les précurseurs acide et/ou basique sont calculées et le débit des précurseurs est réglé en fonction de la concentration desdits précurseurs en aluminium ajoutés, de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel et du taux d'avancement requis pour chacune des étapes de précipitation.

De même que dans l'étape a) de précipitation, les débit du ou des précurseurs acide et/ou basique contenant de l'aluminium dépendant de la dimension du réacteur utilisé et ainsi de la quantité d'eau ajouté dans le milieu réactionnel.

A titre d'exemple, si on travaille dans un réacteur de 3 L et que l'on vise 1L de suspension d'alumine de concentration finale en Al_2O_3 de 50 g/l, le taux d'avancement ciblé est de 50% pour la première étape de précipitation. Ainsi, 50% de l'alumine totale doit être apportée lors de l'étape a) de précipitation. Les précurseurs d'alumines sont l'aluminat de sodium à une concentration de 155 g/l en Al_2O_3 et le sulfate d'aluminium à une concentration de 102 g/l en Al_2O_3 . Le pH de précipitation de la première étape est fixée à 9,5 et la deuxième à 9. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 622 ml.

Pour la première étape a) de précipitation opérant à 30 °C et pendant 8 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 10,5 ml/min et le débit d'aluminate de sodium est de 13,2 ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,91.

Pour la deuxième étape de précipitation, opérant à 70 °C, pendant 30 minutes, le débit de

5 sulfate d'aluminium doit être de 2,9 ml/min et le débit d'aluminate de sodium est de 3,5 ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,84.

De préférence, la deuxième étape de précipitation est réalisée à une température comprise entre 40 et 80 °C, de manière préférée entre 45 et 70 °C et de manière très préférée entre 50 et 70 °C.

10 De préférence, la deuxième étape de précipitation est réalisée pendant une durée comprise entre 5 et 45 minutes, et de manière préférée de 7 à 40 minutes.

La deuxième étape de précipitation permet généralement l'obtention d'une suspension d'alumine ayant une concentration en Al_2O_3 comprise entre 20 et 100 g/L, de préférence entre 20 et 80 g/L, de manière préférée entre 20 et 50 g/L.

15 Dans le cas où ladite deuxième étape de précipitation est mise en œuvre, ledit procédé de préparation comprend également avantageusement une deuxième étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de ladite deuxième étape de précipitation à une température comprise entre 60 et 95 °C et de préférence entre 50 et 90 °C.

20 De préférence, ladite deuxième étape de chauffage est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes.

Ladite deuxième étape de chauffage est avantageusement mise en œuvre selon toutes les méthodes de chauffage connues de l'homme du métier.

25 Ladite deuxième étape de chauffage permet d'augmenter la température du milieu réactionnel avant de soumettre la suspension obtenue à l'étape b) de traitement hydrothermal.

Conformément à l'invention, le procédé de préparation d'alumine selon l'invention comprend également une étape c) de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement hydrothermal, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu. Ladite étape de filtration est réalisée selon les méthodes connues de l'homme du métier.

La filtrabilité de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation ou des deux étapes de précipitation est améliorée par la présence de ladite étape b) de traitement hydrothermal finale de la suspension obtenue, ladite étape de traitement hydrothermal favorisant la productivité du procédé selon l'invention ainsi qu'une extrapolation du procédé

5 au niveau industriel.

Ladite étape de filtration est avantageusement suivie d'au moins une étape de lavage à l'eau et de préférence de une à trois étapes de lavage, avec une quantité d'eau égale à la quantité de précipité filtré.

L'enchainement des étapes a) et c) et éventuellement de la deuxième étape de précipitation, de la deuxième étape de chauffage et de l'étape de filtration optionnelle, permet l'obtention d'un gel d'alumine spécifique présentant un indice de dispersibilité supérieur à 70%, une taille de cristallite comprise entre 1 à 35 nm, ainsi qu'une teneur en soufre comprise entre 0,001% et 2% poids et une teneur en sodium comprise entre 0,001% et 2 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale de gel d'alumine.

15 Le gel d'alumine ainsi obtenu présente un indice de dispersibilité compris entre 70 et 100%, de manière préférée entre 80 et 100%, de manière très préférée entre 85 et 100% et de manière encore plus préférée entre 90 et 100%.

De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu présente une taille de cristallites comprise entre 2 à 35 nm.

20 De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu comprend une teneur en soufre comprise entre 0,001 % et 1% poids, de manière préférée entre 0,001 et 0,40% poids, de manière très préférée entre 0,003 et 0,33 % poids, et de manière plus préférée entre 0,005 et 0,25 % poids.

25 De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu comprend une teneur en sodium comprise entre 0,001 % et 1% poids, de manière préférée entre 0,001 et 0,15 % poids, de manière très préférée entre 0,0015 et 0,10% poids, et 0,002 et 0,040 % poids.

En particulier, le gel d'alumine ou la boehmite sous forme de poudre selon l'invention est composée de cristallites dont la taille, obtenue par la formule de Scherrer en diffraction des rayons X selon les directions cristallographiques [020] et [120] sont respectivement

30 comprise entre 2 et 20 nm et entre 2 et 35 nm.

De préférence, le gel d'alumine selon l'invention présente une taille de cristallites selon la direction cristallographique [020] comprise entre 1 à 15 nm et une taille de cristallite selon la direction cristallographique [120] comprise entre 1 à 35 nm.

La diffraction des rayons X sur les gels d'alumine ou boehmites a été effectuée en utilisant

5 la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre.

La formule de Scherrer est une formule utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou échantillons polycristallins qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Elle est décrite en détail dans la référence : Appl. Cryst. (1978). 11, 102-113 Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of 10 crystallite size, J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

Le gel d'alumine ainsi préparé et présentant un taux de dispersibilité élevé permet de faciliter l'étape de mise en forme dudit gel selon toutes les méthodes connues de l'homme du métier et en particulier par malaxage extrusion, par granulation et par la technique dite de l'oil drop selon la terminologie anglo-saxonne.

15 Conformément à l'invention, le gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) de filtration, est séché dans une étape d) de séchage pour obtenir une poudre.

Ladite étape de séchage est avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 20 et 50°C et pendant une durée comprise entre 1 jour et 3 semaines ou par atomisation.

20 Dans le cas où ladite étape d) de séchage est mise en œuvre à une température comprise entre 20 et 50°C et pendant une durée comprise entre 1 jour et 3 semaines, ladite étape d) de séchage peut avantageusement être réalisée en étuve fermée et ventilée. de préférence ladite étape de séchage opère à une température comprise entre 25 et 40°C, et pendant une durée comprise entre 3 jours et deux semaines.

25 Dans le cas où ladite étape d) de séchage est mise en œuvre par atomisation, le gâteau obtenu à l'issue de l'étape de traitement hydrothermal éventuellement suivie d'un étape de filtration est remis en suspension. Ladite suspension est ensuite pulvérisée en fines gouttelettes, dans une enceinte cylindrique verticale au contact d'un courant d'air chaud afin d'évaporer l'eau selon le principe bien connu de l'homme du métier. La poudre obtenue est 30 entraînée par le flux de chaleur jusqu'à un cyclone ou un filtre à manche qui vont séparer l'air de la poudre. De préférence, dans le cas où ladite étape d) de séchage est mise en

œuvre par atomisation, l'atomisation est réalisée selon le protocole opératoire décrit dans la publication Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama, Advanced Powder Technology, 22, 1-19, 2011.

La poudre d'alumine ainsi préparée est une alumine mésoporeuse à mésoporosité contrôlée

5 présentant une bonne stabilité thermique et chimique, ayant une distribution en taille des mésopores centrée, uniforme et contrôlée.

Ladite alumine présente une surface spécifique et une distribution poreuse calibrés et adaptée à son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage de ladite charge hydrocarbonée.

De préférence, l'alumine mésoporeuse est dépourvue de micropores.

10 De préférence, le support présente avantageusement une surface spécifique supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$, et un volume mésoporeux supérieur ou égal à $0,5 \text{ ml/g}$, de préférence supérieur ou égal à $0,6 \text{ ml/g}$.

Le volume mésoporeux est défini comme étant le volume compris dans les pores ayant un diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm et est mesuré à partir de la méthode par intrusion

15 de mercure.

De préférence, l'alumine ainsi préparée et utilisée dans l'invention est une alumine non mésostructurée.

De préférence, l'alumine mésoporeuse amorphe ainsi préparée et utilisée dans l'invention présente une connectivité (Z) supérieure à 2,7, de préférence une connectivité (Z) comprise

20 entre 2,7 et 10, de manière préférée comprise entre 2,8 et 10, de manière très préférée comprise entre 3 et 9, de manière plus préférée comprise entre 3 et 8 et de manière encore plus préférée comprise entre 3 et 7.

Conformément à l'invention, la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) de séchage est mise en forme dans une étape e) en mélange avec au moins ladite zéolithe ayant au moins une

25 série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR) pour obtenir un matériau cru.

On entend par matériau cru, le matériau mis en forme et n'ayant pas subi d'étapes de traitement thermique.

Ladite zéolithe modifiée ou non utilisée dans le support peut être, sans que cela soit limitatif, par exemple sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération. Ainsi, par exemple, la zéolithe peut avantageusement être mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en zéolithe visée sur le support. Cette suspension appelée couramment une barbotine est alors avantageusement mélangée avec les précurseurs de la matrice.

De préférence, ladite étape e) de mise en forme est réalisée par malaxage extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

10 De manière très préférée, ladite étape e) de mise en forme est réalisée par malaxage extrusion.

Conformément à l'invention, la matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) de mise en forme subit ensuite une étape f) de calcination à une température comprise entre 500 et 1000 °C, pendant une durée comprise entre 2 et 10 h, en présence ou non d'au flux d'air contenant 15 jusqu'à 60% volume d'eau.

De préférence, ladite étape f) de calcination opère à une température comprise entre 540 °C et 850 °C.

De préférence, ladite étape f) de calcination opère pendant une durée comprise entre 2h et 10h.

20 Ladite étape f) de calcination permet la transition de la boehmite vers l'alumine finale.

Le support de catalyseur ainsi obtenu après les étapes e) et f) de mise en forme et de calcination comprend et est de préférence constitué d'au moins ladite zéolithe et d'au moins un liant comprenant au moins ladite alumine mésoporeuse amorphe.

25 Le catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est ensuite avantageusement obtenu par ajout des éléments constituant la phase active.

Les éléments des groupes VIB, et/ou les éléments non nobles du groupe VIII, éventuellement les éléments dopants choisis parmi le phosphore, le bore, le silicium et éventuellement les éléments des groupes VB, et VIIA peuvent être éventuellement introduits, tout ou partie, à toute étape de la préparation, au cours de la synthèse de la

matrice, de préférence lors de la mise en forme du support, ou de manière très préférée après la mise en forme du support par toute méthode connue de l'homme du métier. Ils peuvent être introduits après la mise en forme du support et ce après ou avant le séchage et la calcination du support.

- 5 Selon un mode préféré de la présente invention, tout ou partie des éléments des groupes VIB, et/ou les éléments non nobles du groupe VIII et éventuellement les éléments dopants choisis parmi le phosphore, le bore, le silicium et éventuellement les éléments des groupes VB, et VIIA peuvent être introduits au cours de la mise en forme du support, par exemple, lors de l'étape de malaxage de la zéolithe modifiée avec un gel d'alumine humide.
- 10 Selon un autre mode préféré de la présente invention, tout ou partie des éléments des groupes VIB, et/ou les éléments non nobles du groupe VIII et éventuellement les éléments dopants choisis parmi le phosphore, le bore, le silicium et éventuellement les éléments des groupes VB, et VIIA peuvent être introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution contenant les précurseurs de ces éléments. D'une façon préférée, le support est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du support est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier.
- 15

Dans le cas où le catalyseur de la présente invention contient un métal non noble du groupe VIII, les métaux du groupe VIII sont de préférence introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, après ceux du groupe VIB ou en même temps que ces derniers.

Selon un autre mode préféré de la présente invention, le dépôt de bore et de silicium peut aussi être réalisé de manière simultanée en utilisant par exemple une solution contenant un sel de bore et un composé du silicium de type silicone.

- 25 Le catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être additivé. Dans ce cas, au moins un additif organique est ajouté comme défini précédemment et de préférence introduit dans la solution d'imprégnation contenant les précurseurs de la phase active ou dans une étape ultérieure d'imprégnation.

L'imprégnation des éléments du groupe VB et de préférence du niobium peut avantageusement être facilitée par ajout d'acide oxalique et éventuellement d'oxalate d'ammonium dans les solutions de d'oxalate de niobium. D'autres composés peuvent être

utilisés pour améliorer la solubilité et faciliter l'imprégnation du niobium comme il est bien connu de l'homme du métier.

Lorsque au moins un élément dopant, P et/ou B et/ou Si, est introduit, sa répartition et sa localisation peuvent être déterminées par des techniques telles que la microsonde de

- 5 Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseur, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique.

Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et

- 10 hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate
- 15 d'ammonium et le tungstate d'ammonium.

Les sources d'éléments du groupe VIII non nobles qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilisera les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les phosphates, les halogénures comme par exemple, les chlorures, les bromures et les fluorures, les carboxylates comme par exemple les

- 20 acétates et les carbonates.

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé

- 25 organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Les acides tungsto-phosphorique ou tungsto-molybdique peuvent être employés.

La teneur en phosphore est ajustée, sans que cela limite la portée de l'invention, de telle manière à former un composé mixte en solution et/ou sur le support par exemple tungstène

- 30 -phosphore ou molybdène-tungstène-phosphore. Ces composés mixtes peuvent être des hétéropolyanions. Ces composés peuvent être des hétéropolyanions d'Anderson, par exemple.

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le biborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines

- 5 primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions

- 10 de silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un 15 composé du silicium de type silicone ou l'acide silicique mis en suspension dans l'eau.

Les sources d'élément du groupe VB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de niobium, on peut utiliser les oxydes, tel que le pentaoxyde de dinioium Nb_2O_5 , l'acide niobique $Nb_2O_5 \cdot H_2O$, les hydroxydes de niobium et les polyoxoniobates, les alkoxydes de niobium de formule $Nb(OR_1)_3$ où R1 est un

- 20 radical alkyle, l'oxalate de niobium $NbO(HC_2O_4)_5$, le niobate d'ammonium. On utilise de préférence l'oxalate de niobium ou le niobate d'ammonium.

Les sources d'éléments du groupe VIIA qui peuvent être utilisées sont bien connues 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,

- 25 l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6 . Le fluor peut être introduit par exemple 30 par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention ont avantageusement la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme

d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée. Les catalyseurs selon l'invention 5 peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudre concassée, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues.

Les métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII dudit catalyseur sont présents sous forme sulfure.

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans les procédés selon la 10 présente invention sont soumis préalablement à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

15 Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'Homme du métier consiste à chauffer le catalyseur en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre 20 selon tous les modes de réalisation connus dans l'art antérieur.

Ledit procédé peut avantageusement être mis en œuvre en un ou deux étapes, dans un ou plusieurs réacteur(s), en lit fixe ou en lit bouillonnant.

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne présentent, en aucun cas, un caractère limitatif.

25 **Exemples:**

Exemple 1 (comparatif) : Préparation d'un support S1 (non-conforme) comprenant une alumine préparée selon le brevet US7790562 mise en forme avec une zéolithe Y

On réalise dans un premier temps la synthèse d'un gel d'alumine non-conforme en ce que l'exemple 2 est réalisé selon le procédé de préparation décrit dans le brevet US7790562. En

particulier, le procédé de préparation du gel d'alumine selon l'exemple 2 ne comprend pas d'étape de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue des étapes de précipitation et en ce que la première étape de précipitation a) ne produit pas une quantité d'alumine supérieure à 40% par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la 5 deuxième étape de précipitation.

La synthèse est réalisée dans un réacteur de 7L et une suspension finale de 5L en 2 étapes de précipitation. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 3868 ml.

La concentration finale en alumine visée est de 30g/L.

Une première étape de co-précipitation de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et d'aluminate de sodium NaAlOO est réalisée à 30 °C et pH=9,3 pendant une durée de 8 minutes. Les 10 concentrations des précurseurs d'aluminium utilisées sont les suivantes : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ = à 102g/L en Al_2O_3 et NaAlOO à 155g/L en Al_2O_3 . L'agitation est de 350 rpm tout au long de la synthèse.

Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ est ajoutée en continu pendant 8 minutes à un 15 débit de 19,6 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,80 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9,3. La température du milieu réactionnel est maintenu à 30 °C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

La concentration finale en alumine visée étant de 30g/L, le débit des précurseurs sulfate 20 d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la première étape de précipitations sont respectivement de 19,6 ml/min et de 23,3 ml/min.

Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la première étape de précipitation un taux d'avancement de 30%.

25 La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 30 à 57 °C.

Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ à une concentration de 102 g/L en Al_2O_3 et d'aluminate de sodium NaAlOO à une concentration de 155 g/L en Al_2O_3 . Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ est donc ajoutée en continu à la suspension chauffée obtenue à l'issue

de la première étape de précipitation pendant 30 minutes à un débit de 12,8 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,68 de manière à ajuster le pH à une valeur de 8,7. La température du milieu réactionnel dans la deuxième étape est maintenu à 57°C.

- 5 Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

La concentration finale en alumine visée étant de 30g/L, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la deuxième étape de précipitations sont respectivement de 12,8 ml/min et 14,1 ml/min.

- 10 Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la deuxième étape de précipitation un taux d'avancement de 70%.

La suspension ainsi obtenue ne subit pas d'étape de mûrissement.

- 15 La suspension obtenue est ensuite filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 5 L d'eau distillée à 70°C. Le temps de filtration ainsi que les lavages est de 4 h.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1 : caractéristiques du gel d'alumine obtenu selon l'exemple 1.

	Gel d'alumine selon l'exemple 1
Indice de dispersibilité Ta=10% (%)	60
Taille [020] (nm)	2,9
Taille [120] (nm)	4,1
Sodium Na (ppm)	0,011
Soufre S (ppm)	0,057
Temps de filtration	4 h

Le gel d'alumine est ensuite séché par atomisation avec une température d'entrée de 250°C et de sortie de 130°C.

- 20 Le gel d'alumine séché est introduit dans un malaxeur de type Brabender en mélange avec une poudre de zéolithe USY présentant les caractéristiques décrites dans le tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristique de la zéolithe USY.

Nature de la zéolithe	Dénomination	Forme cationique	Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Paramètre de maille (Å)	Surface (m ² /g)
USY	USY-1	H ⁺	23	24,306	906

De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 2 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 5 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 10 minutes.

5 Une étape de neutralisation est ensuite réalisée par ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur, à un taux de neutralisation de 20%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

10 La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière de 2 mm trilobées. Le support est obtenu après mise en forme et extrusion en mélangeant 20 % poids de la zéolithe USY-1 avec 80% de gel d'alumine.

Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit puis calciné pendant 2 h à 600°C.

Les caractéristiques du support formé sont reportées dans le tableau 3 :

15 Tableau 3 : caractéristiques du support S1 obtenu selon l'exemple 1.

	S1
S _{BET} (m ² /g)	342
VHg (ml/g)	0,63
Dp(nm)	10.1

Exemple 2 : (selon l'invention) : Préparation des supports S2 et S3 (conforme) comprenant une alumine préparée selon l'invention et une zéolithe USY-1

On réalise dans un premier temps la synthèse de deux supports S2 et S3 selon un procédé de préparation conforme à l'invention dans un réacteur de 7L et une suspension finale de 5L en 3 étapes, deux étapes de précipitation suivie d'une étape de mûrissement.

La concentration finale en alumine visée est de 45g/L. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 3267 ml. L'agitation est de 350 rpm tout au long de la synthèse.

Une première étape de co-précipitation dans de l'eau, de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et d'aluminate de sodium NaAlOO est réalisée à 30°C et pH=9,5 pendant une durée de 8 minutes. Les concentrations des précurseurs d'aluminium utilisées sont les suivantes : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à 102g/L en Al_2O_3 et NaAlOO à 155g/L en Al_2O_3 .

- 5 Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est ajoutée en continu pendant 8 minutes à un débit de 69,6 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO à un débit de 84,5 ml/min selon un ratio massique base/acide = 1,84 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9,5. La température du milieu réactionnel est maintenu à 30°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

- 10 La concentration finale en alumine visée étant de 45g/L, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la première étape de précipitations sont respectivement de 69,6 ml/min et 84,5 ml/min.

Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la première étape de précipitation un taux d'avancement de 72%.

- 15 La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 30 à 68°C.

Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à une concentration de 102g/L en Al_2O_3 et d'aluminate de sodium NaAlOO à une concentration de 155g/L en Al_2O_3 . Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est donc ajoutée en continu à la suspension chauffée obtenue à l'issue

- 20 de la première étape de précipitation pendant 30 minutes à un débit de 7,2 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,86 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9. La température du milieu réactionnel dans la deuxième étape est maintenue à 68°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

- 25 La concentration finale en alumine visée étant de 45g/L, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la deuxième étape de précipitations sont respectivement de 7,2 ml/min et de 8,8 ml/min.

Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la deuxième étape de précipitation un taux d'avancement de 28%.

La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 68 à 90°C.

La suspension subit ensuite une étape de traitement hydrothermal dans laquelle elle est 5 maintenue à 90°C pendant 60 minutes.

La suspension obtenue est ensuite filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 5 L d'eau distillée. Le temps de filtration ainsi que les lavages est de 3h.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumés dans le tableau 4.

10 Tableau 4 : caractéristiques du gel d'alumine obtenu selon l'exemple 2.

	Gel d'alumine selon l'exemple 2
Indice de dispersibilité Ta=10% (%)	100
Taille [020] (nm)	2,8
Taille [120] (nm)	3,5
Sodium Na (%)	0,074
Soufre S (%)	0,0364
Temps de filtration	3h

Un gel présentant un indice de dispersibilité de 100% est ainsi obtenu.

Le gel d'alumine obtenu est ensuite séché par atomisation avec une température d'entrée de 250°C et de sortie de 130°C. Le gel séché par atomisation est appelé Gel n°1.

15 Le gel d'alumine obtenu selon l'exemple 3 est séché dans une étude ventilée à 35°C pendant 4 jours. Le gel séché en étuve est appelé Gel n°2.

Les gels d'alumine séchés n°1 et 2 sont ensuite respectivement introduits dans un malaxeur de type Brabender en mélange avec une poudre de zéolithe USY présentant les caractéristiques décrites dans le tableau 2.

20 De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 2 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 5 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 10 minutes.

Une étape de neutralisation est ensuite réalisée par ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur, à un taux de neutralisation de 20%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

5 La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière de 2 mm trilobées. Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit puis calciné pendant 2 h à 600°C.

Deux supports S2 et S3 comprenant chacun 20 % poids de la zéolithe USY-1 et 80% de gel d'alumine n°1 et 2 sont obtenus.

Les caractéristiques des supports S2 et S3 formés sont reportées dans le tableau 5 :

10 Tableau 5 : caractéristiques des supports S2 et S3 obtenus selon l'exemple 2.

Dénomination du support	S2	S3
type. séchage du gel	Atomisation à 250°C	Etuve à 35°C
$S_{BET}(m^2/g)$	346	341
V_{Hg} (ml/g)	0,65	0,64
Dp(nm)	10,1	10,3

Exemple 3 : Préparation des catalyseurs C1 (non conforme), C2 (conforme), C3 (conforme), à partir respectivement des supports S1 à S3

Une solution composée d'oxyde de molybdène, d'hydroxycarbonate de nickel et d'acide phosphorique est ajoutée sur les supports S1 à S3 par imprégnation à sec afin d'obtenir une formulation de 2,5/15,0/2 exprimée en % poids d'oxydes par rapport à la quantité de matière sèche pour les catalyseurs C1 à C3 finaux. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12 h, puis ils sont séchés une nuit à 110°C puis finalement calciné à 450°C pendant 2 heures pour conduire aux catalyseurs C1 non-conformes et C2 et C3, conformes à l'invention.

Exemple 4 : Comparaison des catalyseurs C1 à C3 en hydrocraquage d'un distillat sous vide

Les catalyseurs dont les préparations sont décrites dans les exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à conversion élevée (60-100%). La charge pétrolière est un distillat sous vide hydrotraité sur un catalyseur commercial à base de nickel

et de molybdène sur alumine dont les principales caractéristiques sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristique de la charge hydrotraitée utilisée.

Densité (15/4)	0,8792
Soufre (ppm poids)	54
Azote (ppm poids)	5
Distillation simulée	
point initial	110 °C
point 10 %	291 °C
point 50 %	306 °C
point 90 %	534 °C
point final	606 °C

On ajoute à la charge hydrotraitée 0,6% poids d'aniline et 2% poids de diméthyl-disulfure 5 afin de simuler les pressions partielles de H_2S et de NH_3 , présente dans l'étape d'hydrocraquage, et générées lors de l'hydrotraitement préalable du DSV. La charge ainsi préparée est injectée dans l'unité de test d'hydrocraquage qui comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 50 ml de catalyseur. Les catalyseurs sont sulfurés par un mélange gasoil straight run additivé 10 de 4%pds de diméthyldisulfure et 1,6%pds d'aniline à 350 °C. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite dans le tableau 10 peut être transformée. Les conditions opératoires suivantes sont fixées : pression totale de 14 MPa, vitesse volumique horaire de 1,5 h^{-1} et un rapport volumique H_2/charge de 1000 Nl/l. La vitesse volumique horaire est définie comme le 15 rapport du débit volumique de charge liquide entrant sur le volume de catalyseur introduit. Le rapport volumique H_2/charge est obtenue par le rapport des débits volumiques en condition normale de température et de pression.

Les performances catalytiques sont exprimées en relatif par rapport à celles obtenues pour 20 le catalyseur de référence non-conforme C1 par l'écart température qui permet d'atteindre un niveau de conversion brute de 70% (noté T70) et par les écarts de rendements en essence et en distillats moyens (carburéacteur et gazole) à cette même conversion brute. Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement d'au moins 48 heures, ait été respectée.

La conversion brute CB est prise égale à :

$$CB = \% \text{ pds de } 370^\circ\text{C moins de l'effluent}$$

avec "370°C moins" représentant la fraction, distillée à une température inférieure ou égale à 370°C.

- 5 Le rendement en carburéacteur (kérosène, 150-250, ci dessous Rdt Kéro) est égal au % poids de composés ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 250°C dans les effluents. Le rendement en gazole (250-380) est égal au % poids de composés ayant un point d'ébullition compris entre 250 et 380°C dans les effluents.

10 La température de réaction est fixée de façon à atteindre une conversion brute CB égale à 70% poids. Dans le Tableau 8, nous avons reporté la température de réaction et les rendements en distillat léger et moyens pour les catalyseurs décrits dans les exemples ci-dessus.

Tableau 8 : Performances catalytiques des catalyseurs C1 à C3 en hydrocraquage.

Catalyseur	T70	Rdt		Rdt Distillats Moyens
		carburéacteur	Gazole	
	°C	%pds	%pds	%pds
C1 non conforme	base	base	base	base
C2 conforme	base	base + 0,4	base + 1,1	base + 1,5
C3 conforme	base-1	Base + 0,6	base + 1,0	base + 1,6

15 Les catalyseurs C2 et C3, conformes à l'invention présentent des performances catalytiques supérieures au catalyseur C1 non-conforme. En comparaison du catalyseur C1, les catalyseurs C2 et C3 montrent un gain de rendement en distillats moyens respectivement de 1,5 et 1,6 points. Enfin, il n'y a pas de différence significative de performance catalytique entre les catalyseurs C2 et C3 ce qui montre que le type de séchage du gel d'alumine conforme à l'invention n'a pas d'impact sur les performances catalytiques obtenues.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrocraquage d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300°C et un point d'ébullition final inférieur à 540°C, à une température comprise entre 200°C et 480°C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée compris entre 80 et 5000 litres par litre et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹, ledit procédé utilisant au moins un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique et un support comprenant au moins une zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR), et au moins un liant comprenant au moins une alumine mésoporeuse amorphe,
ledit support comprenant au moins ladite zéolithe et au moins ledit liant, étant préparé selon au moins les étapes suivantes :
 - a) une étape de précipitation, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,
 - b) une étape de traitement hydrothermal de la suspension chauffée à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,

- c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement hydrothermal, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu,
 - d) une étape de séchage du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) pour obtenir une poudre,
 - 5 e) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) en mélange avec au moins ladite zéolithe ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 12 atomes d'oxygène (12MR) pour obtenir le matériau cru,
 - 10 f) une étape de calcination du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'élément du groupe VIB est choisi dans le groupe formé par le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel l'élément non noble du groupe VIII est choisi dans le groupe formé par le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VIB étant comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur et la teneur en métal non noble du groupe VIII étant comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la zéolithe utilisée dans le support du catalyseur est choisie parmi les zéolithes de type structural FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, prises seules ou en mélange.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la zéolithe est choisie parmi les zéolithes de type structural FAU et BEA, prises seules ou en mélange.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la zéolithe est choisie parmi la zéolithe Y et la zéolithe béta, prises seule ou en mélange.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 45 et 90 %.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de la première étape a) de précipitation est inférieur à 100%, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation a') après la première étape de précipitation.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation est mise en œuvre entre les deux étapes de précipitation a) et a'), ladite étape de chauffage opérant à une température comprise entre 20 et 90°C et pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 dans lequel ladite deuxième étape de précipitation a') de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage, opère par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et 60%, ledit taux d'avancement de la deuxième étape étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation a') par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape a') du procédé de préparation, ladite deuxième étape a') opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel lesdites charges hydrocarbonées sont choisies parmi les gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique, les distillats atmosphériques, les distillats sous vide, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de résidus atmosphériques et/ou de résidus sous vide et/ou d'huiles désasphaltées, les huiles désasphaltées et les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, prises seules ou en mélange.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 2 572 307 A1 (PRO CATALYSE [FR])
2 mai 1986 (1986-05-02)

US 6 713 428 B1 (LE GOFF PIERRE-YVES [FR] ET AL)
30 mars 2004 (2004-03-30)

CN 104 588 082 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET)
6 mai 2015 (2015-05-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT