

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 décembre 2015 (17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2015/189193 A1

(51) Classification internationale des brevets :

*B01J 21/04* (2006.01)      *B01J 37/16* (2006.01)  
*B01J 23/78* (2006.01)      *B01J 37/20* (2006.01)  
*B01J 23/835* (2006.01)      *C07C 5/03* (2006.01)  
*B01J 23/89* (2006.01)      *C07C 5/10* (2006.01)  
*B01J 27/185* (2006.01)      *C10G 45/36* (2006.01)  
*B01J 33/00* (2006.01)      *C10G 45/48* (2006.01)  
*B01J 35/10* (2006.01)      *C01F 7/02* (2006.01)  
*B01J 37/03* (2006.01)      *C01F 7/34* (2006.01)  
*B01J 37/04* (2006.01)      *B01J 23/755* (2006.01)  
*B01J 37/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2015/062819

(22) Date de dépôt international :

9 juin 2015 (09.06.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

14/55429      13 juin 2014 (13.06.2014)      FR

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

(72) Inventeurs : BOUALLEG, Malika; 0136 Rue Dedieu, F-69100 Villeurbanne (FR). DUBREUIL, Anne-Claire; 0085 Rue Du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). MAILLE,

Emily; 15 Cours D'herbouville, F-69004 Lyon (FR). THOMAZEAU, Cecile; 0011 B Rue Saint Gervais, F-69008 Lyon (FR).

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

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : MESOPOROUS AND MACROPOROUS CATALYST WITH AN ACTIVE PHASE OF NICKEL OBTAINED BY COMULLING AND HAVING A MACROPOROUS MEDIAN DIAMETER OF BETWEEN 50 AND 300 NM AND USE OF SAME IN HYDROCARBON HYDROGENATION

(54) Titre : CATALYSEUR MESOPOREUX ET MACROPOREUX A PHASE ACTIVE DE NICKEL OBTENU PAR COMALAXAGE ET AYANT UN DIAMETRE MEDIAN MACROPOREUX COMPRIS ENTRE 50 ET 300 NM ET SON UTILISATION EN HYDROGENATION D'HYDROCARBURES

(57) Abstract : The invention concerns a catalyst comprising a predominantly calcined aluminium oxide matrix and an active phase comprising nickel, said active phase being at least partially comulled in said predominantly calcined aluminium oxide matrix, the nickel content being between 5 and 65% by weight of said element relative to the total mass of the catalyst, said active phase not comprising group VIB metal, the nickel particles having a diameter less than 15 nm, said catalyst having a mesoporous median diameter of between 12 nm and 25 nm, a macroporous median diameter of between 50 and 300 nm, a mesoporous volume measured by mercury porosimetry greater than or equal to 0.40 mL/g and a total porous volume measured by mercury porosimetry greater than or equal to 0.45 mL/g. The invention also concerns the method of preparing said catalyst and the use of same in a hydrogenation method.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur comprenant une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée et une phase active comprenant du nickel, ladite phase active étant au moins en partie comalaxée au sein de ladite matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée, la teneur en nickel étant comprise entre 5 et 65 % poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur, ladite phase active ne comprenant pas de métal du groupe VIB, les particules de nickel ayant un diamètre inférieur à 15 nm, le dit catalyseur ayant un diamètre médian mésoporeux compris entre 12 nm et 25 nm, un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 300 nm, un volume mésoporeux mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,40 m L/g et un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,45 m L/g. L'invention concerne également le procédé de préparation dudit catalyseur et son utilisation dans un procédé d'hydrogénation.



WO 2015/189193 A1

**CATALYSEUR MESOPOREUX ET MACROPOREUX A PHASE ACTIVE DE NICKEL  
OBTENU PAR COMALAXAGE ET AYANT UN DIAMETRE MEDIAN MACROPOREUX  
COMPRIS ENTRE 50 ET 300 NM ET SON UTILISATION EN HYDROGENATION  
D'HYDROCARBURES**

5 Domaine de l'invention

L'invention a pour objet un catalyseur à phase active de nickel comalaxée présentant une texture et une formulation favorables aux réactions d'hydrogénation, notamment aux réactions d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés ou d'hydrogénation d'aromatiques. L'invention concerne également le procédé de  
10 préparation dudit catalyseur ainsi que son utilisation dans des réactions d'hydrogénation.

Les catalyseurs les plus actifs dans des réactions d'hydrogénation sont classiquement à base de métaux nobles tels que le palladium ou le platine. Ces catalyseurs sont utilisés industriellement en raffinage et en pétrochimie pour la  
15 purification de certaines coupes pétrolières par hydrogénation, notamment dans des réactions d'hydrogénation sélective de molécules polyinsaturées telles que les dioléfines, les acétyléniques ou les alcénylaromatiques, ou dans des réactions d'hydrogénation d'aromatiques. Il est souvent proposé de substituer le palladium par le nickel, métal moins actif que le palladium qu'il est donc nécessaire de disposer en  
20 plus grande quantité dans le catalyseur. Ainsi, les catalyseurs à base de nickel ont généralement une teneur en métal entre 5 et 60% pds de nickel par rapport au catalyseur.

La vitesse de la réaction d'hydrogénation est gouvernée par plusieurs critères, tels que la diffusion des réactifs à la surface du catalyseur (limitations diffusionnelles  
25 externes), la diffusion des réactifs dans la porosité du support vers les sites actifs (limitations diffusionnelles internes) et les propriétés intrinsèques de la phase active telles que la taille des particules métalliques et la répartition de la phase active au sein du support.

En ce qui concerne les limitations diffusionnelles internes, il est important que la  
30 distribution poreuse des macropores et mésopores soit adaptée à la réaction

souhaitée afin d'assurer la diffusion des réactifs dans la porosité du support vers les sites actifs ainsi que la diffusion des produits formés vers l'extérieur. L'importance d'une distribution poreuse adaptée et notamment la présence de macropores dans une réaction d'hydrogénation sélective d'une essence de pyrolyse dans le cas d'un catalyseur à base de palladium a par exemple été décrite par Z.Zhou, T. Zeng, Z. Cheng, W. Yuan, dans AICHE Journal, 2011, Vol. 57, No.8, pages 2198-2206.

En ce qui concerne la taille des particules métalliques, il est généralement admis que le catalyseur est d'autant plus actif que la taille des particules métalliques est petite. De plus, il est important d'obtenir une répartition en taille des particules centrée sur la valeur optimale ainsi qu'une répartition étroite autour de cette valeur.

La teneur souvent importante de nickel dans les catalyseurs d'hydrogénation nécessite des voies de synthèse particulières.

La voie la plus classique de préparation de ces catalyseurs est l'imprégnation du support par une solution aqueuse d'un précurseur de nickel, suivie généralement d'un séchage et d'une calcination. Avant leur utilisation dans des réactions d'hydrogénation ces catalyseurs sont généralement réduits afin de permettre d'obtenir la phase active qui est sous forme métallique (c'est-à-dire à l'état de valence zéro). Les catalyseurs à base de nickel sur alumine préparés par une seule étape d'imprégnation permettent généralement d'atteindre des teneurs en nickel comprises entre 12 et 15 % poids de nickel environ, selon le volume poreux de l'alumine utilisée. Lorsqu'on souhaite préparer des catalyseurs ayant une teneur en nickel plus élevée, plusieurs imprégnations successives sont souvent nécessaires pour obtenir la teneur en nickel souhaitée, suivie d'au moins une étape de séchage, puis éventuellement d'une étape de calcination entre chaque imprégnation. Ainsi, le document WO2011/080515 décrit un catalyseur à base de nickel sur alumine actif en hydrogénation notamment des aromatiques, ledit catalyseur ayant une teneur en nickel supérieure à 35% poids, et une grande dispersion du nickel métallique sur la surface d'une alumine à porosité très ouverte et à surface spécifique élevée. Le catalyseur est préparé par au moins quatre imprégnations successives. La préparation de catalyseurs de nickel ayant une teneur en nickel élevée par la voie

d'imprégnation implique ainsi un enchaînement de nombreuses étapes ce qui augmente les coûts de fabrication associés.

Une autre voie de préparation également utilisée pour obtenir des catalyseurs à forte teneur en nickel est la coprécipitation. La coprécipitation consiste généralement en une coulée simultanée dans un réacteur batch à la fois d'un sel d'aluminium (le nitrate d'aluminium par exemple) et d'un sel du nickel (le nitrate de nickel par exemple). Les deux sels précipitent simultanément. Puis une calcination à haute température est nécessaire pour faire la transition du gel d'alumine (boehmite par exemple) vers l'alumine. Par cette voie de préparation, des teneurs jusqu'à 70% pds en nickel sont atteintes. Des catalyseurs préparés par coprécipitation sont par exemple décrits dans les documents US 4 273 680, US 8 518 851 et US 2010/0116717.

Enfin, on connaît également la voie de préparation par comalaxage. Le comalaxage consiste généralement en un mélange d'un sel de nickel avec un gel d'alumine tel que la boehmite, ledit mélange étant par la suite mis en forme, généralement par extrusion, puis séché et calciné. Le document US 5 478 791 décrit un catalyseur à base de nickel sur alumine ayant une teneur en nickel comprise entre 10 et 60% pds et une taille de particules de nickel comprise entre 15 et 60 nm, préparé par comalaxage d'un composé de nickel avec un gel d'alumine, suivi d'une mise en forme, d'un séchage et d'une réduction.

Dans ce contexte, un des objectifs de la présente invention est de proposer un catalyseur à phase active de nickel comalaxée ayant des performances en hydrogénation en terme d'activité au moins aussi bonnes que les catalyseurs connus de l'état de l'art.

Plus particulièrement, l'invention concerne un catalyseur comprenant une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée et une phase active comprenant du nickel, ladite phase active étant au moins en partie comalaxée au sein de ladite matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée, la teneur en nickel étant comprise entre 5 et 65 % poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur, ladite phase active ne comprenant pas de métal du groupe VIB, les particules de nickel ayant un diamètre inférieur à 15 nm, ledit catalyseur ayant un

diamètre médian mésoporeux compris entre 12 nm et 25 nm, un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 300 nm, un volume mésoporeux mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,40 mL/g et un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,45 mL/g.

5 La demanderesse a découvert que le comalaxage d'une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée issue d'un gel d'alumine particulier préparé selon le procédé de préparation décrit ci-après avec une phase active comprenant du nickel, permet l'obtention d'un catalyseur qui présente une distribution poreuse ainsi qu'une taille de particules de nickel particulièrement adaptées aux réactions  
10 d'hydrogénation, notamment aux réactions d'hydrogénation sélective de molécules polyinsaturées telles que les dioléfines, les acétyléniques ou les alcénylaromatiques, ou aux réactions d'hydrogénation des aromatiques.

La distribution poreuse résultante du procédé de préparation par comalaxage d'une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée issue d'un gel d'alumine  
15 spécifique, et notamment la présence de macropores, permet de fournir une porosité particulièrement adaptée à favoriser la diffusion des réactifs dans le milieu poreux puis leur réaction avec la phase active. En effet, en plus de la réduction du nombre d'étapes et donc du coût de fabrication, l'intérêt d'un comalaxage comparativement à une imprégnation est qu'on évite tout risque de diminution du volume poreux, voire  
20 de bouchage partiel de la porosité du support lors du dépôt de la phase active et donc l'apparition des limitations diffusionnelles internes.

Le catalyseur selon l'invention présente la particularité de pouvoir contenir des quantités élevées de phase active. En effet, le fait de préparer le catalyseur selon l'invention par comalaxage permet de pouvoir fortement charger ce catalyseur en  
25 phase active en une seule passe.

Il est important de souligner que le catalyseur selon l'invention se distingue structurellement d'un catalyseur obtenu par simple imprégnation d'un précurseur de métal sur le support d'alumine dans lequel l'alumine forme le support et la phase active est introduite dans les pores de ce support. Sans vouloir être lié par une  
30 quelconque théorie, il apparaît que le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention par comalaxage d'un oxyde poreux aluminique particulier avec un ou

plusieurs précurseurs de nickel de la phase active permet d'obtenir un composite dans lequel les particules de nickel et l'alumine sont intimement mélangées formant ainsi la structure même du catalyseur avec une porosité et une teneur en phase active adaptées aux réactions souhaitées.

- 5 Selon une variante, le catalyseur a un volume macroporeux compris entre 10 et 40 % du volume poreux total. Selon une variante, le catalyseur ne présente pas de micropores.

Selon une variante, la teneur en nickel est comprise entre 10 et 34 % poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur.

- 10 Selon une variante, les particules de nickel ont un diamètre compris entre 1,5 et 12 nm.

Selon une variante, la phase active est entièrement comalaxée. Selon une autre variante, une partie de la phase active est imprégnée sur la matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée.

- 15 L'invention concerne également le procédé de préparation dudit catalyseur. L'invention concerne aussi l'utilisation du catalyseur dans un procédé d'hydrogénation dans lequel le catalyseur selon l'invention ou susceptible d'être préparée selon le procédé de préparation selon l'invention est mis en contact en présence d'hydrogène avec une charge d'hydrocarbures contenant des molécules  
20 polyinsaturés et/ou aromatiques de manière à obtenir un effluent au moins partiellement hydrogéné.

### **Description détaillée**

#### **Le catalyseur selon l'invention**

- 25 Le catalyseur selon l'invention se présente sous la forme d'un composite comprenant une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée au sein duquel est répartie la phase active comprenant du nickel. Les caractéristiques du gel d'alumine ayant conduit à l'obtention de l'alumine contenue majoritairement dans ladite matrice oxyde, ainsi que les propriétés texturales obtenues avec la phase active confèrent au  
30 catalyseur selon l'invention ses propriétés spécifiques.

Plus particulièrement, l'invention concerne un catalyseur comprenant une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée et une phase active comprenant du nickel, ladite phase active étant au moins en partie comalaxée au sein de ladite matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée, la teneur en nickel étant comprise entre 5 et 65% poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur, ladite phase active ne comprenant pas de métal du groupe VIB, les particules de nickel ayant un diamètre inférieur à 15 nm, ledit catalyseur ayant un diamètre médian mésoporeux compris entre 12 nm et 25 nm, un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 300 nm, un volume mésoporeux mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,40 mL/g et un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,45 mL/g.

La teneur en nickel est comprise entre 5 et 65% poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 8 et 55% poids, de manière encore plus préférée comprise entre 10 et 40% poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 10 et 34% poids. La teneur en Ni est mesurée par fluorescence X.

Lorsque qu'on souhaite utiliser le catalyseur selon l'invention dans une réaction d'hydrogénation sélective de molécules polyinsaturées telles que les dioléfines, les acétyléniques ou les alcénylaromatiques, la teneur en nickel est avantageusement comprise entre 5 et 25% poids, de préférence comprise entre 8 et 25% poids, et plus préférentiellement comprise entre 10 et 23% poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur.

Lorsque qu'on souhaite utiliser le catalyseur selon l'invention dans une réaction d'hydrogénation d'aromatiques, la teneur en nickel est avantageusement comprise entre 15 et 65% poids, de préférence comprise entre 18 et 55% poids, et plus préférentiellement comprise entre 19 et 34% poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur.

La taille des particules de nickel dans le catalyseur selon l'invention est inférieure à 15 nm, de préférence comprise entre 1,5 et 12 nm, et de manière préférée comprise entre 2 et 10 nm. On comprend par « taille des particules de nickel » le diamètre des

crystallites de nickel sous forme oxyde. Le diamètre des cristallites de nickel sous forme oxyde est déterminé par diffraction des rayons X, à partir de la largeur de la raie de diffraction située à l'angle  $2\theta=43^\circ$  (c'est-à-dire selon la direction cristallographique [200]) à l'aide de la relation de Scherrer. Cette méthode, 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 particules, 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 crystallite size », J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

La phase active du catalyseur peut comprendre en outre au moins un métal additionnel choisi parmi les métaux du groupe VIII, les métaux du groupe IB et/ou de l'étain. De manière préférée, le métal additionnel du groupe VIII est choisi parmi le platine, le ruthénium et le rhodium, ainsi que le palladium. Avantagusement, le métal additionnel du groupe IB est choisi parmi le cuivre, l'or et l'argent. Le(s)dit(s) métal(x) additionnel(s) du groupe VIII et/ou du groupe IB est(sont) préférentiellement présent(s) à une teneur représentant de 0,01 à 20% poids de la masse du catalyseur, de préférence de 0,05 à 10% poids de la masse du catalyseur et de manière encore plus préférée de 0,05 à 5% poids de la masse dudit catalyseur. L'étain est préférentiellement présent à une teneur représentant de 0,02 à 15% poids de la masse du catalyseur, de telle sorte que le ratio molaire Sn/Ni soit compris entre 0,01 et 0,2, de préférence entre 0,025 à 0,055, et de manière encore plus préférée entre 0,03 à 0,05.

La phase active du catalyseur ne comprend pas de métal du groupe VIB. Il ne comprend notamment pas de molybdène ou de tungstène.

Sans vouloir se lier à aucune théorie, il semble que les propriétés texturales particulières du catalyseur selon l'invention, notamment une porosité bimodale avec un fort volume mésoporeux couplé à un volume macroporeux conséquent et une petite taille de particules de nickel permettent d'obtenir un catalyseur ayant des performances en hydrogénation en terme d'activité au moins aussi bonnes que les catalyseurs connus de l'état de l'art.

Le catalyseur selon l'invention comprend en outre une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée. Ladite matrice a une teneur en alumine calcinée supérieure ou égale à 90% poids par rapport au poids total de ladite matrice, éventuellement complétée par de la silice et/ou du phosphore à une teneur totale d'au plus 10%  
5 poids en équivalent  $\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ , de préférence inférieure à 5% poids, et de manière très préférée inférieure à 2% poids par rapport au poids total de ladite matrice. La silice et/ou le phosphore peuvent être introduits par toute technique connue de l'homme du métier, lors de la synthèse du gel d'alumine ou lors du comalaxage.

10 De manière encore plus préférée, la matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée est constituée d'alumine.

De manière préférée, l'alumine présente dans ladite matrice est une alumine de transition telle qu'une alumine gamma, delta, thêta, chi, rho ou êta, seule ou en mélange. De manière plus préférée, l'alumine est une alumine de transition gamma,  
15 delta ou thêta, seule ou en mélange.

Ledit catalyseur à phase active comalaxée selon l'invention est généralement présenté sous toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple sous forme de billes (ayant généralement un diamètre compris entre 1 et 6 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, il est constitué d'extrudés  
20 de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm. Celui-ci peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

25 Le catalyseur comalaxé selon l'invention présente des propriétés texturales particulières, notamment une distribution poreuse spécifique, où les volumes macroporeux et mésoporeux sont mesurés par intrusion de mercure et le volume microporeux est mesuré par adsorption d'azote.

Par « macropores », on entend des pores dont l'ouverture est supérieure à 50 nm.

Par « mésopores », on entend des pores dont l'ouverture est comprise entre 2 nm et 50 nm, bornes incluses.

Par « micropores », on entend des pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm.

On entend par « volume poreux total du catalyseur », le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », pages 1050-1055, écrit par Jean Charpin et Bernard Rasneur.

Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total correspond à la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).

Le volume des macropores et des mésopores est mesuré par porosimétrie par intrusion de mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. On fixe à 0,2 MPa la valeur à partir de laquelle le mercure remplit tous les vides intergranulaires, et on considère qu'au-delà le mercure pénètre dans les pores de l'échantillon.

Le volume macroporeux du catalyseur est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 0,2 MPa et 30 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent supérieur à 50 nm.

Le volume mésoporeux du catalyseur est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 30 MPa et 400 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent compris entre 2 et 50 nm.

Le volume des micropores est mesuré par porosimétrie à l'azote. L'analyse quantitative de la microporosité est effectuée à partir de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans l'ouvrage « Adsorption by powders and

porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999.

On définit également le diamètre médian mésoporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume mésoporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume mésoporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

On définit également le diamètre médian macroporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume macroporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume macroporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

On entend par la surface spécifique du catalyseur, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938).

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Le catalyseur selon l'invention présente un volume poreux total d'au moins 0,45 mL/g, de préférence d'au moins 0,48 mL/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,50 et 0,90 mL/g.

Le catalyseur selon l'invention présente avantageusement un volume macroporeux compris entre 10 et 40% du volume poreux total, de préférence compris entre 10 et 35% du volume poreux total, et de manière encore plus préférée compris entre 15 et 30% du volume poreux total.

Le volume mésoporeux du catalyseur est d'au moins 0,40 mL/g, de préférence d'au moins 0,45 mL/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,45 mL/g et 0,65 mL/g.

5 Le diamètre médian mésoporeux est compris entre 12 nm et 25 nm, et de préférence compris entre 12 et 22 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 13 et 20 nm.

Le catalyseur présente un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 300 nm, de préférence compris entre 80 et 250 nm, de manière encore plus préférée compris entre 90 et 200nm.

10 Le catalyseur selon la présente invention présente une surface spécifique B.E.T. d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g, de préférence d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, et de manière encore plus préférée comprise entre 55 et 250 m<sup>2</sup>/g.

De préférence, le catalyseur présente une faible microporosité, de manière très préférée il ne présente aucune microporosité.

### 15 **Procédé de préparation**

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation dudit catalyseur selon l'invention.

20 Le catalyseur selon l'invention à phase active comalaxée est préparé à partir d'un gel d'alumine spécifique. La distribution poreuse particulière observée dans le catalyseur est notamment due au procédé de préparation à partir du gel d'alumine spécifique.

Le procédé de préparation du gel d'alumine comprend une première étape de précipitation, une étape de chauffage, une deuxième étape de précipitation et une étape de filtration. Le gel est ensuite soumis à une étape de séchage afin d'obtenir une poudre. La poudre est ensuite soumise à un traitement thermique afin d'obtenir  
25 un oxyde poreux aluminique calciné. L'oxyde poreux aluminique calciné est ensuite malaxé avec une solution comprenant le ou les sel(s) du ou des précurseur(s) de la phase active afin d'obtenir une pâte. Cette pâte est ensuite mise en forme, puis séchée pour obtenir un catalyseur séché. Puis le catalyseur séché est

éventuellement soumis à un traitement thermique, puis généralement réduit et soumis à un traitement de passivation.

Plus particulièrement, le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 5 a) une première 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  
10 lequel au moins 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 5 et 13%, le taux  
15 d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 et 30 minutes,
- 20 b) une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'étape a) à une température comprise entre 40 et 90°C pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes pour obtenir un gel d'alumine ,
- c) une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage b) par ajout dans la suspension d'au moins un précurseur basique  
25 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 lequel au moins un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit  
30 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 87 et 95%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la
- 5 quantité totale d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90°C et pendant une durée comprise entre 2 et 50 minutes,
- d) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape c) de deuxième précipitation pour obtenir un gel d'alumine,
- 10 e) une étape de séchage dudit gel d'alumine obtenu à l'étape d) pour obtenir une poudre,
- f) une étape de traitement thermique de la poudre obtenue 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 pour obtenir un oxyde poreux aluminique
- 15 calciné,
- g) une étape de malaxage de l'oxyde poreux aluminique calciné obtenu à l'étape f) avec une solution comprenant au moins un précurseur de nickel pour obtenir une pâte,
- h) une étape de mise en forme de la pâte obtenue,
- 20 i) une étape de séchage de la pâte mise en forme à une température comprise entre 15 et inférieure à 250°C, de manière à obtenir un catalyseur séché,
- j) éventuellement un traitement thermique dudit catalyseur séché à une température comprise entre 250 et 1000°C en présence ou non d'eau.

25 **Etape a) Première précipitation**

Cette étape consiste en la mise en contact, 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

30 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 5 et 13%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  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 et 30 minutes.

Le mélange dans le milieu réactionnel aqueux d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide nécessite qu'au moins un des précurseurs acide ou basique comprenne de l'aluminium. Il est également possible qu'au moins deux des précurseurs basique et acide comprennent de l'aluminium.

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.

Conformément à l'invention, les précurseurs acides d'alumine et les précurseurs basiques d'alumine peuvent être utilisés seuls ou en mélange dans l'étape de précipitation.

De préférence, le ou les précurseur(s) basique(s) et acide(s) sont ajoutés dans ladite première étape de précipitation a) en solution aqueuse. De préférence, le milieu réactionnel aqueux est de l'eau. De préférence, ladite étape a) opère sous agitation. De préférence, ladite étape a) est réalisée en l'absence d'additif organique.

Conformément à l'invention, le débit relatif des précurseurs acide et basique qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5, de préférence compris entre 8,5 et 10, et de manière très préférée compris entre 8,7 et 9,9.

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 1,60 et 2,05. 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.

La première étape a) de précipitation est réalisée à une température comprise entre 20 et 90°C, de manière préférée entre 20 et 70°C, et de manière plus préférée entre 30 et 50°C.

La première étape a) de précipitation est réalisée pendant une durée comprise entre 2 et 30 minutes, de préférence comprise entre 5 et 20 minutes, et de manière particulièrement préférée comprise entre 5 à 15 minutes.

Selon l'invention, le taux d'avancement de ladite première étape de précipitation a) est compris entre 5 et 13%, de préférence entre 6 et 12 %, et de préférence entre 7 et 11%. Le taux d'avancement pour chacune des étapes de précipitation est défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  lors de ladite première ou deuxième de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  à l'issue des deux étapes de précipitation et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine et notamment à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention.

Les précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium sont donc également introduits dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre.

### **Étape b) Chauffage**

Conformément à l'invention, ledit procédé de préparation comprend une étape b) de chauffage de la suspension obtenue à l'étape a) à une température comprise entre 40 et 90°C pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes pour obtenir un gel d'alumine.

Ladite étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), mise en œuvre entre ladite première étape de précipitation a) et la deuxième étape de précipitation c) opère à une température comprise entre 40 et 90°C, de préférence entre 40 et 80°C, de manière préférée entre 40 et 70°C.

- 5 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.

### **Étape c) Deuxième précipitation**

- 10 Selon l'invention, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation de la suspension chauffée obtenue à l'issue de l'étape b) de chauffage, ladite deuxième étape opérant par ajout dans ladite suspension d'une solution aqueuse 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
- 15 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
- 20 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 87 et 95%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'issue de l'étape c) du
- 25 procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90°C, et pendant une durée comprise entre 2 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 qu'au moins un des précurseurs basique ou acide comprenne de

l'aluminium. Il est également possible qu'au moins deux des précurseurs basiques et acides comprennent de l'aluminium.

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.

- 5 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 ou les précurseur(s) basique(s) et acide(s) sont ajoutés dans l'étape c) en solution aqueuse. De préférence, le milieu réactionnel aqueux est de  
10 l'eau. De préférence, ladite étape c) opère sous agitation. De préférence, ladite étape c) est réalisée en l'absence d'additif organique.

De même que dans l'étape a) de précipitation, le débit relatif des précurseurs acides et basiques, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5, de préférence compris entre  
15 8,5 et 10, de manière encore plus préférée entre 8,7 et 9,9.

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 1,60 et 2,05.  
Pour les autres précurseurs basique et acide, qu'ils contiennent de l'aluminium ou  
20 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.

La deuxième étape de précipitation est réalisée à une température comprise entre 40 et 90°C, de préférence comprise entre 40 et 80°C, de manière préférée comprise entre 45 et 70°C, et de manière très préférée comprise entre 50 et 70°C.

- 25 La deuxième étape de précipitation est réalisée pendant une durée comprise entre 2 et 50 minutes, de préférence comprise entre 5 et 45 minutes, et de manière préférée comprise entre 7 à 40 minutes.

Les précurseurs d'aluminium 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 87 à 95% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation.

5 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 87 et 95%, de préférence entre 88 et 94 %, de manière très préférée entre 89 et 93 %. Le taux d'avancement pour chacune des étapes de précipitation est défini comme étant la proportion d'alumine  
10 formée en équivalent  $Al_2O_3$  lors de ladite première ou deuxième de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  à l'issue des deux étapes de précipitation et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine et notamment à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention.

15 Ainsi, en fonction de la concentration en alumine visée à l'issue des deux étapes a) et c) de précipitation, généralement comprise entre 20 et 100 g/L, de préférence entre 20 et 80 g/L, de manière préférée entre 20 et 50 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  
20 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 débits du ou des précurseurs acide et/ou basique contenant de l'aluminium dépendent de la dimension du réacteur utilisé et ainsi de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel.

25 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, avec un taux d'avancement ciblé de 10% pour la première étape de précipitation, 10% de l'alumine totale doit être apportée lors de l'étape a) de précipitation. Les précurseurs d'alumine sont l'aluminate de sodium à une concentration de 155 g/L en  $Al_2O_3$  et le  
30 sulfate d'aluminium à une concentration de 102 g/L en  $Al_2O_3$ . Le pH de précipitation

de la première étape est fixé à 9,5 et la deuxième à 9. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 620 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 2,1 mL/min et le débit d'aluminate de sodium est de 2,6 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 sulfate d'aluminium doit être de 5,2 mL/min et le débit d'aluminate de sodium est de 6,3 mL/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,84.

#### **Étape d) Filtration**

Le procédé de préparation d'alumine selon l'invention comprend également une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape c) de deuxième précipitation de manière à obtenir un gel d'alumine. Ladite étape de filtration est réalisée selon les méthodes connues de l'Homme du métier.

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

La filtrabilité de la suspension obtenue à l'issue des deux étapes de précipitation est améliorée par la faible dispersibilité du gel d'alumine obtenu, ce qui permet d'améliorer la productivité du procédé selon l'invention ainsi que de permettre une extrapolation du procédé au niveau industriel. La dispersibilité est définie comme le poids de solide ou gel d'alumine peptisée que l'on ne peut pas disperser par centrifugation dans un tube en polypropylène à 3600G pendant 3 minutes.

A la fin de l'étape d) on obtient un gel d'alumine, aussi appelé boehmite, présentant un taux de dispersibilité inférieur ou égal à 15%, de préférence compris entre 5 et 15%, et de manière préférée comprise entre 6 et 14%, et de manière très préférée compris entre 7 et 13%, et de manière encore plus préférée compris entre 7 et 10%

et une taille de particules de boehmite comprise entre 1 et 35 nm et de préférence comprise entre 2 à 35 nm.

Le taux de dispersibilité faible du gel ainsi préparé 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, par pastillage et par la technique dite de la goutte d'huile (égouttage).

### **Etape e) Séchage du gel d'alumine**

Conformément à l'invention, le gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) de deuxième précipitation, suivie d'une étape de filtration d), est séché dans une étape e) de séchage pour obtenir une poudre. Ladite étape de séchage est généralement mise en œuvre par séchage à une température comprise entre 20 et 200°C et pendant une durée comprise entre 8 et 15 heures, ou par atomisation ou par toute autre technique de séchage connue de l'Homme du métier.

Dans le cas où ladite étape e) de séchage est mise en œuvre par atomisation, le « gâteau » obtenu à l'issue de l'étape de deuxième précipitation, suivie d'une 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 entraînée par le flux de chaleur jusqu'à un cyclone ou un filtre à manche qui va séparer l'air de la poudre.

De préférence, dans le cas où ladite étape e) 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.

### **Etape f) Traitement thermique de la poudre obtenue à l'issue de l'étape e)**

Conformément à l'invention, la poudre obtenue à l'issue de l'étape e) de séchage est soumise à une étape f) de traitement thermique 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, pour obtenir un oxyde poreux aluminique calciné.

De préférence, ladite étape f) de traitement thermique opère à une température comprise entre 540 et 850°C. De préférence, ladite étape f) de traitement thermique opère pendant une durée comprise entre 2 et 10 heures.

On entend par « traitement thermique ou hydrothermique » le traitement en température respectivement sans présence ou en présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut se dérouler à pression atmosphérique (« steaming ») ou en pression autogène (autoclavage). Plusieurs cycles combinés de traitements thermiques ou hydrothermiques peuvent être réalisés. La température desdits traitements est comprise entre 500 et 1000°C, de préférence entre 540 et 850°C.

En cas de traitement hydrothermique, la teneur en eau est de préférence comprise entre 150 et 900 grammes par kilogramme d'air sec, et de manière encore plus préférée, entre 250 et 650 grammes par kilogramme d'air sec.

Ladite étape f) de traitement thermique permet la transition de la boehmite vers l'alumine finale. L'alumine présente une structure cristallographique du type alumine de transition gamma, delta, thêta, chi, rho ou êta, seule ou en mélange. De manière plus préférée, l'alumine est une alumine de transition gamma, delta ou thêta, seule ou en mélange. L'existence des différentes structures cristallographiques est liée aux conditions de mises en œuvre de l'étape f) de traitement thermique.

### **Étape g) Comalaxage**

Dans cette étape, l'oxyde poreux aluminique calciné obtenu à l'étape f) est malaxé avec une solution comprenant au moins un précurseur de nickel pour obtenir une pâte.

La phase active est apportée par une ou plusieurs solutions contenant au moins du nickel.

La(les)dite(s) solution(s) peu(ven)t être aqueuse(s) ou constituée(s) d'un solvant organique ou bien d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique (par

exemple l'éthanol ou le toluène). De préférence, la solution est aqueuse. Le pH de cette solution pourra être modifié par l'ajout éventuel d'un acide. Selon une autre variante préférée, la solution aqueuse peut contenir de l'ammoniaque ou des ions d'ammonium  $\text{NH}_4^+$ .

5 De manière préférée, ledit précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, par exemple sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool et ses sels, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec  
10 ledit oxyde poreux aluminique calciné. De manière préférée, on utilise avantageusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, le chlorure de nickel, l'acétate de nickel ou le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le nitrate de nickel ou le hydroxycarbonate de nickel.

Selon une autre variante préférée, ledit précurseur de nickel est introduit en solution  
15 ammoniacale en introduisant un sel de nickel, par exemple l'hydroxyde de nickel ou le carbonate de nickel dans une solution ammoniacale ou dans une solution de carbonate d'ammonium ou d'hydrogénocarbonate d'ammonium.

Les quantités du ou des précurseurs de nickel introduites dans la solution sont choisies de telle manière que la teneur totale en nickel est comprise entre 5 et 65 %  
20 poids, de préférence comprise entre 8 et 55 % poids, de manière préférée comprise entre 10 et 40 % poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 10 et 34 % poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur. Les teneurs en nickel sont généralement adaptées à la réaction d'hydrogénation visée tel que décrit ci-dessus dans le paragraphe de la description du catalyseur.

25 Tout autre élément supplémentaire peut être introduit dans la cuve de malaxage pendant l'étape de comalaxage ou dans la solution contenant le ou les sels métalliques des précurseurs de la phase active.

Lorsqu'on souhaite introduire de la silice dans la matrice, une solution ou une émulsion de précurseur silicique peut être introduite.

30 Lorsqu'on souhaite introduire du phosphore dans la matrice, une solution d'acide phosphorique peut être introduite.

Lorsqu'on souhaite introduire un métal additionnel choisi parmi les métaux du groupe VIII, les métaux du groupe IB et/ou de l'étain, on utilise avantageusement comme précurseur un sel choisi parmi le nitrate, le sulfate, le chlorure ou tout autre précurseur conventionnel.

- 5 Un additif, par exemple un agent chélatant de nature organique, peut avantageusement être introduit dans la solution si l'Homme du métier le juge nécessaire.

Le comalaxage se déroule avantageusement dans un malaxeur, par exemple un malaxeur de type "Brabender" bien connu de l'Homme du métier. La poudre  
10 d'alumine calcinée obtenue à l'étape f) et un ou plusieurs éventuels éléments supplémentaires sont placés dans la cuve du malaxeur. Ensuite la solution comprenant au moins un précurseur de nickel, éventuellement un ou plusieurs élément(s) supplémentaire(s), et éventuellement de l'eau permutée est ajoutée à la  
15 seringue ou avec tout autre moyen pendant une durée de quelques minutes, typiquement environ 2 minutes à une vitesse de malaxage donnée. Après l'obtention d'une pâte, le malaxage peut être poursuivi pendant quelques minutes, par exemple environ 15 minutes à 50 tr/min.

La solution comprenant au moins un précurseur de nickel peut également être ajoutée en plusieurs fois durant cette phase de comalaxage.

#### 20 **Etape h) Mise en forme**

La pâte obtenue à l'issue de l'étape de comalaxage g) est ensuite mise en forme selon toute technique connue de l'Homme du métier, par exemple les méthodes de mise en forme par extrusion, par pastillage, par la méthode de la goutte d'huile (égouttage) ou par granulation au plateau tournant.

- 25 De préférence, la pâte est mise en forme par extrusion sous forme d'extrudés de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence 0,8 et 3,2 mm, et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm. Celui-ci peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée.

De manière très préférée, ladite étape g) de comalaxage et ladite étape h) de mise en forme sont réunies en une seule étape de malaxage-extrusion. Dans ce cas, la pâte obtenue à l'issue du malaxage peut être introduite dans une extrudeuse piston au travers d'une filière ayant le diamètre souhaité, typiquement entre 0,5 et 10 mm.

#### 5 **Etape i) Séchage de la pâte mise en forme**

Conformément à l'invention, la pâte mise en forme subit un séchage i) à une température comprise entre 15 et inférieure à 250°C, de préférence entre 80 et 200°C, selon toute technique connue de l'Homme du métier, pendant une durée typiquement comprise entre 10 minutes et 24 heures. On obtient un catalyseur  
10 séché.

#### **Etape j) Traitement thermique du catalyseur séché**

Le catalyseur ainsi séché peut ensuite subir une étape complémentaire de traitement thermique ou hydrothermique j) à une température comprise entre 250 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre  
15 15 minutes et 10 heures, en présence ou non d'eau. Plusieurs cycles combinés de traitements thermiques ou hydrothermiques peuvent être réalisés. Après ce ou ces traitement(s), le précurseur de catalyseur comprend du nickel sous forme oxyde, c'est-à-dire sous forme NiO.

Dans le cas où de l'eau serait ajoutée, le contact avec la vapeur d'eau peut se  
20 dérouler à pression atmosphérique (« steaming ») ou en pression autogène (autoclavage). En cas de traitement hydrothermique, la teneur en eau est de préférence comprise entre 150 et 900 grammes par kilogramme d'air sec, et de manière encore plus préférée, entre 250 et 650 grammes par kilogramme d'air sec.

Dans un mode de réalisation, afin d'augmenter la teneur globale en phase active sur  
25 le catalyseur selon l'invention, une partie du ou des précurseur(s) métallique(s) peut être introduite dans le catalyseur issu de l'étape i) ou j) ou k), selon toute méthode connue de l'Homme du métier, la plus fréquente étant celle de l'imprégnation à sec. On peut également introduire un ou plusieurs élément(s) supplémentaire(s), tels qu'un métal additionnel choisi parmi les métaux du groupe VIII, les métaux du groupe

IB et/ou de l'étain, ou un additif tel qu'un agent chélatant de nature organique par toute technique connue de l'Homme du métier, par exemple par imprégnation. Dans ces cas, ladite imprégnation est avantageusement suivie d'un séchage et éventuellement d'un traitement thermique. Le séchage peut être réalisé à une température comprise entre 70 et 250°C, de préférence entre 80 et 200°C, généralement pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures. Le traitement thermique peut être réalisé à une température comprise entre 200 et 1000°C, préférentiellement entre 250 et 750°C, généralement pendant une durée comprise entre 15 minutes et 10 heures. On peut procéder à plusieurs imprégnations, chaque imprégnation étant avantageusement suivie d'un séchage et éventuellement d'un traitement thermique.

Dans un autre mode de réalisation, la totalité du ou des précurseur(s) métallique(s) est introduite au cours de la préparation par comalaxage de la matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée et aucune étape supplémentaire d'imprégnation ne sera donc nécessaire. Le ou les précurseur(s) métallique(s) de la phase active sont entièrement comalaxés au sein de la matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée.

### **Etape k) Réduction par un gaz réducteur**

Préalablement à l'utilisation du catalyseur dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre d'un procédé d'hydrogénation, on effectue avantageusement au moins une étape de traitement réducteur k) en présence d'un gaz réducteur après les étapes i) ou j) de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique.

Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du nickel à l'état zéro valent. Ledit traitement réducteur peut être réalisé *in-situ* ou *ex-situ* c'est-à-dire après ou avant le chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation. Ladite étape k) de traitement réducteur peut être mise en œuvre sur le catalyseur ayant été soumis ou non à l'étape l) de passivation, décrite par la suite.

Le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange (par exemple un mélange hydrogène/azote, hydrogène/argon, hydrogène/méthane). Dans le cas où l'hydrogène est utilisé en mélange, toutes les proportions sont envisageables.

- 5 Ledit traitement réducteur est réalisé à une température comprise entre 120 et 500°C, de préférence entre 150 et 450°C. Lorsque le catalyseur ne subit pas de passivation, ou subit un traitement réducteur avant passivation, le traitement réducteur est effectué à une température comprise entre 350 et 500°C, de préférence entre 350 et 450 °C. Lorsque le catalyseur a subi au préalable une passivation, le
- 10 traitement réducteur est généralement effectué à une température comprise entre 120 et 350°C, de préférence entre 150 et 350°C.

La durée du traitement réducteur est généralement comprise entre 2 et 40 heures, de préférence entre 3 et 30 heures. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre

15 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min.

Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de catalyseur est compris entre 0,1 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,5 et 10 L/heure/gramme de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,7 et 5 L/heure/gramme de catalyseur.

#### 20 **Etape I) Passivation**

Préalablement à sa mise en œuvre dans le réacteur catalytique, le catalyseur selon l'invention peut éventuellement subir une étape de passivation (étape I) par un composé soufré ou oxygéné ou par le CO<sub>2</sub> avant ou après l'étape de traitement réducteur k). Cette étape de passivation peut être effectuée *ex-situ* ou *in-situ*. L'étape

25 de passivation est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier.

L'étape de passivation par le soufre permet d'améliorer la sélectivité des catalyseurs et d'éviter les emballements thermiques lors des démarrages de catalyseurs neufs (« run away » selon la terminologie anglo-saxonne). La passivation consiste

30 généralement à empoisonner irréversiblement par le composé soufré les sites actifs

les plus virulents du nickel qui existent sur le catalyseur neuf et donc à atténuer l'activité du catalyseur en faveur de sa sélectivité. L'étape de passivation est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier et notamment, à titre d'exemple par la mise en œuvre de l'une des méthodes décrites dans les documents de brevets EP0466567, US5153163, FR2676184, WO2004/098774, EP0707890. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants: thiophène, thiophane, alkylnosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et propylméthylsulfure ou encore un disulfure organique de formule HO-R<sub>1</sub>-S-S-R<sub>2</sub>-OH tel que le di-thio-di-éthanol de formule HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S-S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH (appelé souvent DEODS). La teneur en soufre est généralement comprise entre 0,1 et 2 % poids dudit élément par rapport à la masse du catalyseur.

L'étape de passivation par un composé oxygéné ou par le CO<sub>2</sub> est généralement effectuée après un traitement réducteur au préalable à température élevée, généralement comprise entre 350 et 500°C, et permet de préserver la phase métallique du catalyseur en présence d'air. Un deuxième traitement réducteur à température plus basse généralement entre 120 et 350°C, est ensuite généralement effectué. Le composé oxygéné est généralement l'air ou tout autre flux contenant de l'oxygène.

#### 20 **Procédé d'hydrogénation sélective**

La présente invention concerne également l'utilisation du catalyseur selon l'invention dans un procédé d'hydrogénation et notamment dans un procédé d'hydrogénation sélective de molécules polyinsaturées telles que les dioléfines, les acétyléniques ou les alcénylaromatiques, aussi appelés styréniques.

25 Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapocraquage ou de craquage catalytique. Ces procédés sont opérés à haute  
30 température et produisent, en plus des composés mono-insaturés recherchés, des

composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la fraction essence C5+ (essences contenant des composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbone ou plus), en particulier des composés dioléfiniques ou styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes.

L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer spécifiquement les composés polyinsaturés indésirables de ces charges d'hydrocarbures. Elle permet la conversion des composés polyinsaturés vers les alcènes ou aromatiques correspondants en évitant leur saturation totale et donc la formation des alcanes ou naphènes correspondants. Dans le cas d'essences de vapocraquage utilisées comme charge, l'hydrogénation sélective permet également d'hydrogéner sélectivement les alcénylaromatiques en aromatiques en évitant l'hydrogénation des noyaux aromatiques.

La charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation sélective a un point d'ébullition final inférieur ou égal à 250°C et contient au moins 2 atomes de carbone par molécule et comprend au moins un composé polyinsaturé. On entend par « composés polyinsaturés » des composés comportant au moins une fonction acétylénique et/ou au moins une fonction diénique et/ou au moins une fonction alcénylaromatique.

Plus particulièrement, la charge est sélectionnée dans le groupe constitué par une coupe C2 de vapocraquage, une coupe C3 de vapocraquage, une coupe C4 de vapocraquage, une coupe C5 de vapocraquage et une essence de vapocraquage encore appelée essence de pyrolyse. L'essence de vapocraquage ou essence de pyrolyse correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0 et 250°C, de préférence entre 10 et 220°C. Les hydrocarbures polyinsaturés à hydrogéner présents dans ladite essence de vapocraquage sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et des composés indéniques (indène...). L'essence de vapocraquage comprend

généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, une charge formée d'essence de pyrolyse a généralement une composition suivante: 5 à 25 % poids de paraffines, 40 à 70 % poids de composés aromatiques, 5 à 20 % poids de mono-oléfines, 5 à 40 % poids de dioléfines, 1 à 10 % poids de composés alcénylaromatiques et de 20 à 300 ppm poids de soufre, l'ensemble des composés formant 100%. De manière préférée, la charge d'hydrocarbures polyinsaturés traitée conformément au procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention est une essence de vapocraquage.

10 Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention vise à éliminer lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à hydrogéner sans hydrogéner les hydrocarbures monoinsaturés. Par exemple, lorsque ladite charge est une coupe C2, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement l'acétylène. Lorsque ladite charge est une coupe C3, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement le propadiène et le méthylacétylène. Dans 15 le cas d'une coupe C4, on vise à éliminer le butadiène, le vinylacétylène (VAC) et le butyne, dans le cas d'une coupe C5, on vise à éliminer les pentadiènes. Lorsque ladite charge est une essence de vapocraquage, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à traiter de manière à ce que les composés dioléfiniques soient partiellement hydrogénés en mono-oléfines et que les composés styréniques et indéniques soient partiellement hydrogénés en composés aromatiques correspondants en évitant l'hydrogénation des noyaux aromatiques.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective est par 25 exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures polyinsaturés et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures polyinsaturés peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu 30 dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation sélective, en divers points du

réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

L'hydrogénation sélective des coupes C2, C3, C4, C5 et C5+ peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide pour les coupes C3, C4, C5 et C5+ . En effet, une réaction en phase liquide permet d'abaisser le coût énergétique et d'augmenter la durée de cycle du catalyseur.

D'une manière générale, l'hydrogénation sélective s'effectue à une température comprise entre 0 et 500°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. (définie comme le rapport du débit volumique de charge sur le volume du catalyseur) comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> pour une charge liquide, entre 100 et 15 000 h<sup>-1</sup> pour une charge gazeuse d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 250°C.

De manière préférée, on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 1 et 2, la température est généralement comprise entre 40 et 200°C, de préférence entre 50 et 180°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 0,5 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 1 et 20 h<sup>-1</sup> et la pression est généralement comprise entre 0,3 et 6,5 MPa, de préférence entre 2,0 et 3,5 MPa. Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés polyinsaturés et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

### Procédé d'hydrogénation des aromatiques

La présente invention concerne également l'utilisation du catalyseur selon l'invention dans un procédé d'hydrogénation et notamment dans un procédé d'hydrogénation des aromatiques permettant de transformer les composés aromatiques de coupes pétrolières ou pétrochimiques par conversion des noyaux aromatiques en noyaux naphténiques.

La charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation des aromatiques a un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C, et contient au moins un composé aromatique ou polyaromatique. Comme coupe pétrolière ou pétrochimique contenant des composés aromatiques on peut par exemple citer le kérosène, le gazole léger, le gazole lourd et des distillats de craquage, tels que l'huile de recyclage FCC, le gazole d'unité de cokéfaction, des distillats d'hydrocraquage, et le reformat du reformage catalytique.

La teneur en hydrocarbures aromatiques dans une charge traitée dans le procédé d'hydrogénation est généralement comprise entre 0,1 et 80 % poids, de préférence entre 1 et 50 % poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 35 % poids le pourcentage en poids étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures. Les aromatiques présents sont par exemple le benzène ou des alkylaromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène, ou le p-xylène, ou encore des aromatiques ayant plusieurs noyaux aromatiques (polyaromatiques) tel que le naphthalène.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 5000 ppm poids de soufre ou chlore respectivement, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de manière particulièrement préférée inférieure à 10 ppm.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des aromatiques peut être effectuée telle que celle décrite dans la partie hydrogénation sélective.

L'hydrogénation des aromatiques peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. D'une manière générale, l'hydrogénation des

aromatiques s'effectue à une température comprise entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 325°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup> d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés aromatiques et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C.

Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés polyinsaturés et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

10 La conversion des composés aromatiques ou polyaromatiques est généralement supérieure à 20% en mole, de préférence supérieure à 40% en mole, de manière plus préférée supérieure à 80% en mole, et de manière particulièrement préférée supérieure à 90 % en mole des composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge hydrocarbonée. La conversion se calcule en divisant la  
15 différence entre les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures et dans le produit par les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures.

Selon une variante particulière, le catalyseur selon l'invention est utilisé dans un procédé d'hydrogénation d'une charge d'hydrocarbures contenant du benzène tel  
20 que par exemple le reformat issu d'une unité de reformage catalytique. La teneur en benzène est généralement comprise entre 0,1 et 40% poids, de préférence entre 0,5 et 35% poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 30% poids, le pourcentage en poids étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 10 ppm  
25 poids de soufre ou chlore respectivement, et de préférence inférieure à 2 ppm poids.

L'hydrogénation de la charge contenant du benzène peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. Lorsqu'elle est réalisée en phase liquide, un solvant peut être présent. D'une manière générale, l'hydrogénation du benzène s'effectue à une température comprise entre 30 et

250°C, de préférence entre 50 et 200°C, et de manière plus préférée entre 80 et 180°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,5 et 4 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,5 et 10 h<sup>-1</sup>.

La conversion du benzène est généralement supérieure à 50% en mole, de préférence supérieure à 80% en mole, de manière plus préférée supérieure à 90% en mole et de manière particulièrement préférée supérieure à 98 % en mole.

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent.

#### 10 **Exemple 1 : Préparation d'une solution aqueuse de précurseurs de Ni**

La solution aqueuse de précurseurs de Ni (solution S) utilisée pour la préparation des catalyseurs A, B, C et D est préparée en dissolvant 46,1 g de nitrate de nickel (NiNO<sub>3</sub>, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. On obtient la solution S dont la concentration en NiO est de 20,1 %pds (par rapport à la masse de la solution).

#### **Exemple 2 : Préparation du catalyseur comalaxé A, selon l'invention**

Le catalyseur A selon l'invention est préparé par comalaxage d'une alumine A1 et de la solution S de précurseurs de Ni.

La synthèse de l'alumine A1 selon l'invention est réalisée dans un réacteur en 5 L en six étapes, nommées ci-dessous a) à f). La concentration des précurseurs acide et basique d'alumine est la suivante : sulfate d'aluminium Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> à 102 g/L en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et aluminat de sodium NaAlOO à 155 g/L en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On cherche à obtenir une concentration finale en alumine de 45 g/L dans la suspension obtenue à l'issue de la deuxième étape c) de précipitation.

25 a) Une première précipitation du sulfate d'aluminium Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et de l'aluminat de sodium NaAlOO en 8 minutes à 30 °C, pH=9,1 et avec un taux d'avancement de 10 % . Ce taux d'avancement correspond à la proportion d'alumine formée en équivalent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de cette première étape.

b) Une montée en température de 30 °C à 70 °C en 20 à 30 minutes.

- c) Une deuxième précipitation du sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  et de l'aluminate de sodium  $NaAlOO$  en 30 minutes à 70 °C, pH=9,1 et avec un taux d'avancement de 90 %. Ce taux d'avancement correspond à la proportion d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  lors de cette deuxième étape de précipitation.
- 5 d) Une filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape c) par déplacement sur un outil de type Buchner fritté P4, suivie de trois lavages successifs avec 5 L d'eau distillée.
- e) Un séchage du gel d'alumine pendant une nuit à 120 °C.
- f) Un traitement thermique par calcination de la poudre obtenue à l'issue de l'étape e) à 750°C pendant 2 heures. On obtient l'alumine A1.
- 10

Le catalyseur A est ensuite préparé à partir de l'alumine A1 et de la solution S de précurseurs de Ni, préparées ci-dessus, selon les quatre étapes suivantes :

- g) Etape de comalaxage : On utilise un malaxeur "Brabender" avec une cuve de 80  $cm^3$  et une vitesse de malaxage de 30 tr/min. La poudre d'alumine A1 est placée dans la cuve du malaxeur. Puis la solution S de précurseurs de Ni est ajoutée à la seringue pendant environ 2 minutes à 15 tr/min. Après l'obtention d'une pâte, le malaxage est maintenu 15 minutes à 50 tr/min.
- 15
- h) La pâte ainsi obtenue est introduite dans une extrudeuse piston et est extrudée au travers d'une filière de diamètre 2,1 mm à 50 mm/min.
- 20
- i) Les extrudés ainsi obtenus sont ensuite séchés une nuit à l'étuve à 80 °C. On obtient un catalyseur séché.
- j) Le catalyseur séché est ensuite calciné en four tubulaire, sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur, à 450 °C pendant 2 heures (rampe de montée en température de 5 °C/min). On obtient alors le catalyseur calciné A.
- 25

Les caractéristiques du catalyseur calciné A ainsi obtenu sont reportées dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1 : Propriétés des catalyseurs A (selon l'invention), et B, C et D (comparatifs)

	A	B	C	D
	Selon l'invention	Comparatif	Comparatif	Comparatif
Précurseur aluminique	Calciné	Non calciné	Calciné	Calciné
Mode d'introduction du Ni	Comalaxage	Comalaxage	Imprégnation à sec	Comalaxage
Ni (%pds)	19,8	22,9	20,5	19,4
Surface B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	156	232	106	183
Volume poreux total (mL/g)	0,73	0,53	0,70	0,84
Volume mésoporeux (mL/g)	0,57	0,28	0,54	0,38
Diamètre médian mésoporeux (nm)	16,5	7,3	18,5	7,4
Volume macroporeux (mL/g)	0,16	0,25	0,16	0,46
Volume macroporeux (% du volume poreux total)	22	47	23	55
Diamètre médian macroporeux (nm)	185	1057	112,5	1630
Volume microporeux (mL/g)	0	0,15	0	0
Taille des cristallites de NiO (nm)	7,8	13,3	16,5	11,2

**Exemple 3 : Préparation du catalyseur comalaxé B, à partir de boehmite (comparatif)**

5

Le catalyseur B est préparé par comalaxage de la boehmite (gel d'alumine non calciné) et de la solution S de précurseurs de Ni.

10

La synthèse de la boehmite est réalisée dans un réacteur en 5 L en suivant les cinq premières étapes, étapes a) à e), de l'exemple 2 décrit ci-dessus. Les conditions opératoires sont strictement identiques. A l'issue de l'étape e), on obtient une poudre de boehmite B1. Cette poudre de boehmite B1 est ensuite malaxée avec la solution S de précurseurs de Ni (décrite dans l'exemple 1). Aucune calcination n'intervient entre l'étape e) et l'étape de comalaxage.

Le catalyseur B est ensuite préparé selon les quatre étapes g) à j) décrites dans l'exemple 2. Les conditions opératoires sont strictement identiques, à l'exception des deux points suivants :

- 5 - Dans l'étape g) de comalaxage, la poudre de boehmite B1 est malaxée avec la solution S de précurseurs de Ni.
- Dans l'étape j) de traitement thermique, la calcination est effectuée à 750 °C afin de transformer la boehmite en alumine. Cette calcination à haute température a engendré des phases réfractaires de type aluminate de nickel.

10 Les caractéristiques du catalyseur calciné B ainsi obtenu sont reportées dans le Tableau 1. Par rapport au catalyseur A, le volume macroporeux est beaucoup plus élevé, le volume mésoporeux et le diamètre médian mésoporeux sont beaucoup plus faibles. Le catalyseur B présente aussi de la microporosité, contrairement au catalyseur A. Il présente des cristallites de NiO de taille beaucoup plus grosse que celles du catalyseur A.

15

**Exemple 4 : Préparation du catalyseur C par imprégnation à sec d'un support aluminique (comparatif)**

Le catalyseur C est préparé par imprégnation à sec de l'alumine A1 décrite dans l'exemple 2, avec la solution S de précurseurs de Ni.

20 La synthèse de l'alumine A1 est réalisée en suivant les six étapes, étapes a) à f), de l'exemple 2 décrit ci-dessus. Les conditions opératoires sont strictement identiques. Cependant, une étape de mise en forme du gel d'alumine séché issu de l'étape e) est insérée entre les étapes e) et f) : La mise en forme de cette poudre est réalisée sur malaxeur de type "Brabender" avec un taux d'acide de 1 % (taux d'acide total, 25 exprimé par rapport à l'alumine sèche), un taux de neutralisation de 20 % et des pertes au feu acide et basique respectivement de 62 % et 64 %. Puis l'extrusion est effectuée sur une extrudeuse piston à travers une filière de diamètre 2,1 mm. Après extrusion, les extrudés sont séchés une nuit à 80 °C. A l'issue de l'étape f) de traitement thermique, on obtient des extrudés de l'alumine A1.

L'alumine A1 est ensuite imprégnée avec la solution S de précurseurs de Ni, décrite dans l'exemple 1, selon la méthode dite d'imprégnation à sec ; un volume de 11,5 mL de solution S est ajouté goutte-à-goutte sur une masse de 10,5 g d'alumine A1, pendant une durée de 10 minutes. Après imprégnation, le solide est séché en étuve  
5 à 120°C pendant une nuit, puis il est calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur, à 450 °C pendant 2 heures (rampe de montée en température de 5 °C/min). On obtient alors le catalyseur calciné C.

Les caractéristiques du catalyseur calciné C ainsi obtenu sont reportées dans le Tableau 1. Il présente des cristallites de NiO de taille beaucoup plus grosse que  
10 celles du catalyseur A.

#### **Exemple 5 : Préparation du catalyseur comalaxé D, à partir d'une alumine (comparatif)**

Le catalyseur D est préparé par comalaxage d'une alumine D1 et de la solution S de  
15 précurseurs de Ni.

La synthèse de l'alumine D1 est réalisée en suivant les six étapes, étapes a) à f), de l'exemple 2 décrit ci-dessus. Les conditions opératoires sont strictement identiques, à l'exception des deux points suivants :

- Dans l'étape a) de première précipitation, le taux d'avancement est de 20 %.
- 20 - Dans l'étape c) de deuxième précipitation, le taux d'avancement est de 80 %.

A l'issue de l'étape f), on obtient l'alumine D1 sous forme de poudre.

Le catalyseur D est ensuite préparé par comalaxage de l'alumine D1 et de la solution S de précurseurs de Ni décrite dans l'exemple 1 selon les quatre étapes g) à j) décrites dans l'exemple 2. Les conditions opératoires sont strictement identiques. A  
25 l'issue de l'étape j), on obtient alors le catalyseur calciné D.

Les caractéristiques du catalyseur calciné D ainsi obtenu sont reportées dans le Tableau 1. Ce catalyseur présente un volume macroporeux beaucoup plus élevé que celui du catalyseur A ainsi qu'un volume mésoporeux et un diamètre médian

mésoporeux beaucoup plus faibles que ceux du catalyseur A. Il présente également des cristallites de NiO de taille plus grosse que celles du catalyseur A.

**Exemple 6 : Évaluation des propriétés catalytiques des catalyseurs A, B, C et D en hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène**

Les catalyseurs A, B, C et D décrits dans les exemples ci-dessus sont testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène.

La composition de la charge à hydrogéner sélectivement est la suivante : 8 %pds styrène (fournisseur Sigma Aldrich®, pureté 99%), 8 %pds isoprène (fournisseur Sigma Aldrich®, pureté 99%), 84 %pds n-heptane (solvant) (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC). Cette charge contient également des composés soufrés en très faible teneur : 10 ppm pds de soufre introduits sous forme de pentanethiol (fournisseur Fluka®, pureté > 97%) et 100 ppm pds de soufre introduits sous forme de thiophène (fournisseur Merck®, pureté 99%). Cette composition correspond à la composition initiale du mélange réactionnel. Ce mélange de molécules modèles est représentatif d'une essence de pyrolyse.

La réaction d'hydrogénation sélective est opérée dans un autoclave de 500 mL en acier inoxydable, muni d'une agitation mécanique à entraînement magnétique et pouvant fonctionner sous une pression maximale de 100 bar et des températures comprises entre 5°C et 200°C.

Préalablement à son introduction dans l'autoclave, une quantité de 3 mL de catalyseur est réduite *ex situ* sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g de catalyseur, à 400 °C pendant 16 heures (rampe de montée en température de 1 °C/min), puis elle est transvasée dans l'autoclave, à l'abri de l'air. Après ajout de 214 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 30°C. Au temps t=0, environ 30 g d'un mélange contenant du styrène, de l'isoprène, du n-heptane, du pentanethiol et du thiophène sont introduits dans l'autoclave. Le mélange réactionnel a alors la composition décrite ci-dessus et

l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le styrène est hydrogéné en éthylbenzène, sans hydrogénation du cycle aromatique, et l'isoprène est hydrogéné en méthyl-butènes. Si la réaction est prolongée plus longtemps que nécessaire, les méthyl-butènes sont à leur tour hydrogénés en isopentane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du temps par la diminution de pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur. L'activité catalytique est exprimée en moles de H<sub>2</sub> consommées par minute et par gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A, B, C et D, sont reportées dans le Tableau 2 ci-dessous. Elles sont rapportées à l'activité catalytique mesurée pour le catalyseur A ( $A_{HYD1}$ ).

15

Tableau 2 : Comparaison des performances en hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène ( $A_{HYD1}$ ) et en hydrogénation du toluène ( $A_{HYD2}$ ).

Catalyseur	Conforme ?	Etat du précurseur aluminique	Mode d'introduction des précurseurs de Ni	$A_{HYD1}$ (%)	$A_{HYD2}$ (%)
A	Oui	Calciné	Comalaxage	100	100
B	Non	Séché	Comalaxage	23,6	25,1
C	Non	Calciné	Imprégnation à sec	44,7	48,2
D	Non	Calciné	Comalaxage	71,3	68,9

Ceci montre bien les performances améliorées du catalyseur A préparé selon l'invention. La préparation par comalaxage d'alumine permet d'obtenir des cristallites de NiO de plus petite taille et donc des performances catalytiques améliorées (comparaison avec le catalyseur C). Au contraire, la préparation par comalaxage de

20

boehmite (catalyseur B) conduit à une diminution importante des performances catalytiques du fait de la présence de gros cristallites de NiO et de phases réfractaires de type aluminates de nickel formées lors de la calcination à haute température. La spécificité de l'alumine utilisée pour préparer le catalyseur A selon l'invention est illustrée par comparaison avec le catalyseur D : le fait de préparer le catalyseur A à partir d'une alumine ayant des propriétés texturales selon l'invention permet d'obtenir un catalyseur ayant des performances améliorées par rapport à un catalyseur préparé par comalaxage avec une alumine ayant des propriétés texturales différentes.

10

**Exemple 7 : Évaluation des propriétés catalytiques des catalyseurs A, B, C et D en hydrogénation du toluène**

Les catalyseurs A, B, C et D décrits dans les exemples ci-dessus sont également testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du toluène.

15 La réaction d'hydrogénation sélective est opérée dans le même autoclave que celui décrit à l'exemple 6.

Préalablement à son introduction dans l'autoclave, une quantité de 2 mL de catalyseur est réduite *ex situ* sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g de catalyseur, à 400 °C pendant 16 heures (rampe de montée en température de 1 °C/min), puis elle est transvasée dans l'autoclave, à l'abri de l'air. Après ajout de 216 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 80°C. Au temps t=0, environ 26 g de toluène (fournisseur SDS®, pureté > 99.8%) sont introduits dans l'autoclave (la composition initiale du mélange réactionnel est alors toluène 6 %pds / n-heptane 94 %pds) et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

25 L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le toluène est totalement hydrogéné en méthylcyclohexane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du

30

temps par la diminution de pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur. L'activité catalytique est exprimée en moles de H<sub>2</sub> consommées par minute et par gramme de Ni.

5 Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A, B, C et D, sont reportées dans le Tableau 2. Elles sont rapportées à l'activité catalytique mesurée pour le catalyseur A ( $A_{\text{HYD}_2}$ ). On retrouve les performances améliorées du catalyseur A préparé selon l'invention.

## REVENDEICATIONS

1. Catalyseur comprenant une matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée et une phase active comprenant du nickel, ladite phase active étant au moins en partie comalaxée au sein de ladite matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée, la teneur en nickel étant comprise entre 5 et 65 % poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur, ladite phase active ne comprenant pas de métal du groupe VIB, les particules de nickel ayant un diamètre inférieur à 15 nm, ledit catalyseur ayant un diamètre médian mésoporeux compris entre 12 nm et 25 nm, un diamètre médian macroporeux compris entre 50 et 300 nm, un volume mésoporeux mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,40 mL/g et un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,45 mL/g.
2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel le volume macroporeux est compris entre 10 et 40 % du volume poreux total.
3. Catalyseur selon les revendications 1 ou 2, dans lequel la teneur en nickel est comprise entre 10 et 34 % poids dudit élément par rapport à la masse totale du catalyseur.
4. Catalyseur selon les revendications 1 à 3 ne présentant pas de micropores.
5. Catalyseur selon les revendications 1 à 4, dans lequel les particules de nickel ont un diamètre compris entre 1,5 et 12 nm.
6. Catalyseur selon les revendications 1 à 5, dans lequel la phase active est entièrement comalaxée.
7. Catalyseur selon les revendications 1 à 5, dans lequel une partie de la phase active est imprégnée sur la matrice oxyde majoritairement aluminique calcinée.
8. Procédé de préparation d'un catalyseur selon les revendications 1 à 7, comportant les étapes suivantes :
  - a) une première 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 lequel au moins 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 5 et 13%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 et 30 minutes,
- b) une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'étape a) à une température comprise entre 40 et 90°C pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes pour obtenir un gel d'alumine,
- c) une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage b) par ajout dans la 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 lequel au moins 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 87 et 95%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90°C et pendant une durée comprise entre 2 et 50 minutes,
- d) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape c) de deuxième précipitation pour obtenir un gel d'alumine,

- e) une étape de séchage dudit gel d'alumine obtenu à l'étape d) pour obtenir une poudre,
  - f) une étape de traitement thermique de la poudre obtenue 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 pour obtenir un oxyde poreux aluminique calciné,
  - g) une étape de malaxage de l'oxyde poreux aluminique calciné obtenu à l'étape f) avec une solution comprenant au moins un précurseur de nickel pour obtenir une pâte,
  - h) une étape de mise en forme de la pâte obtenue,
  - i) une étape de séchage de la pâte mise en forme à une température comprise entre 15 et inférieure à 250°C, de manière à obtenir un catalyseur séché,
  - j) éventuellement un traitement thermique dudit catalyseur séché à une température comprise entre 250 et 1000°C en présence ou non d'eau.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel on effectue au moins une étape de traitement réducteur k) en présence d'un gaz réducteur après les étapes i) ou j) de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel, on effectue une étape de passivation l) par un composé soufré ou oxygéné ou par le CO<sub>2</sub> avant ou après l'étape de traitement réducteur k).
11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, dans lequel le taux d'avancement de la première étape de précipitation a) est compris entre 6 et 12%.
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, dans lequel le précurseur acide des étapes a) et c) est choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium et le nitrate d'aluminium et dans lequel le précurseur basique des étapes a) et c) est choisi parmi l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium.
13. Procédé d'hydrogénation dans lequel le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 ou susceptible d'être préparé selon l'une des revendications 8 à 12 est mis en contact en présence d'hydrogène avec une

charge d'hydrocarbures contenant des molécules polyinsaturés et/ou aromatiques de manière à obtenir un effluent au moins partiellement hydrogéné.

14. Procédé d'hydrogénation selon la revendication 13 dans lequel on effectue une hydrogénation sélective à une température comprise entre 0 et 500°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> pour une charge liquide, comprise entre 100 et 15000 h<sup>-1</sup> pour une charge gazeuse d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 250°C.
15. Procédé d'hydrogénation selon la revendication 13 dans lequel on effectue une hydrogénation des aromatiques à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup> d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés aromatiques et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2015/062819

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>					
INV.	B01J21/04	B01J23/78	B01J23/835	B01J23/89	B01J27/185
	B01J33/00	B01J35/10	B01J37/03	B01J37/04	B01J37/08
	B01J37/16	B01J37/20	C07C5/03	C07C5/10	C10G45/36
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					

<b>B. FIELDS SEARCHED</b>
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C C10G C01F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 885 844 A1 (SATO GORO [JP]) 23 December 1998 (1998-12-23) the whole document page 2, lines 4-7 page 8, line 54 - page 9, line 11 page 12, lines 28-36 table 1 claim 6	1-7, 13-15 8-12
X A	EP 0 168 091 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB] UNICHEMA CHEMIE BV [NL]) 15 January 1986 (1986-01-15) the whole document page 1, line 33 - page 2, line 12 page 6, lines 8-19 claims 1-6,14	1-7, 13-15 8-12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  12 August 2015	Date of mailing of the international search report  09/09/2015
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gosselin, Daniel
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/062819

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 478 791 A (BALDAUF WOLFGANG [DE] ET AL) 26 December 1995 (1995-12-26) the whole document claim 1	8-12
X	----- WO 2005/028106 A1 (SHELL OIL CO [US]; ACKERMAN RUSSELL CRAIG [US]; GINESTRA JOSIANE MARIE) 31 March 2005 (2005-03-31) the whole document examples 1-4	8-12
X	----- US 6 589 908 B1 (GINESTRA JOSIANE M [US] ET AL) 8 July 2003 (2003-07-08) the whole document column 2, lines 22-47 column 3, lines 35-52 column 4, line 12 - column 5, line 28 column 5, line 53 - column 6, line 9 -----	8-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0885844	A1	23-12-1998	AT 242176 T	15-06-2003
			CN 1237146 A	01-12-1999
			DE 69722596 D1	10-07-2003
			EP 0885844 A1	23-12-1998
			JP 3304360 B2	22-07-2002
			KR 100402831 B1	06-05-2004
			US 6171573 B1	09-01-2001
			WO 9732817 A1	12-09-1997
-----				
EP 0168091	A1	15-01-1986	AU 564213 B2	06-08-1987
			AU 564788 B2	27-08-1987
			AU 4391285 A	02-01-1986
			AU 4391385 A	02-01-1986
			BR 8502979 A	04-03-1986
			BR 8502980 A	04-03-1986
			CA 1236448 A1	10-05-1988
			CA 1246534 A1	13-12-1988
			DE 3561986 D1	05-05-1988
			DE 3564081 D1	08-09-1988
			DK 279485 A	22-12-1985
			DK 279585 A	22-12-1985
			EP 0167201 A1	08-01-1986
			EP 0168091 A1	15-01-1986
			ES 8607755 A1	16-11-1986
			ES 8608334 A1	01-12-1986
			ES 8704756 A1	01-07-1987
			ES 8704757 A1	01-07-1987
			IN 162417 A1	21-05-1988
			IN 162418 A1	21-05-1988
			IN 164938 A1	08-07-1989
			IN 164939 A1	08-07-1989
			JP H0477617 B2	08-12-1992
			JP H0512980 B2	19-02-1993
			JP S6164332 A	02-04-1986
			JP S6164333 A	02-04-1986
			MX 166440 B	08-01-1993
			MX 166441 B	08-01-1993
			NL 8401965 A	16-01-1986
			NO 852493 A	23-12-1985
			NO 852494 A	23-12-1985
			US 4631265 A	23-12-1986
US 4657889 A	14-04-1987			
US 4683088 A	28-07-1987			
US 4734392 A	29-03-1988			
US 5047178 A	10-09-1991			
ZA 8504698 A	26-02-1986			
ZA 8504699 A	26-02-1986			
-----				
US 5478791	A	26-12-1995	DE 4310971 A1	06-10-1994
			EP 0619143 A1	12-10-1994
			FI 941498 A	04-10-1994
			NO 941201 A	04-10-1994
			US 5478791 A	26-12-1995
-----				
WO 2005028106	A1	31-03-2005	CA 2539239 A1	31-03-2005
			EP 1663490 A1	07-06-2006
			RU 2376059 C2	20-12-2009
			US 2005101480 A1	12-05-2005

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2010276339 A1	04-11-2010
		WO 2005028106 A1	31-03-2005
US 6589908	B1	08-07-2003	
		AR 031507 A1	24-09-2003
		AT 302063 T	15-09-2005
		AU 2866102 A	11-06-2002
		AU 2002228661 B2	17-03-2005
		BR 0115598 A	02-09-2003
		CA 2429944 A1	06-06-2002
		CN 1592653 A	09-03-2005
		DE 60112799 D1	22-09-2005
		DE 60112799 T2	19-01-2006
		DK 1349654 T3	19-09-2005
		EP 1349654 A2	08-10-2003
		ES 2247189 T3	01-03-2006
		GC 0000313 A	01-11-2006
		JP 4405148 B2	27-01-2010
		JP 2004523340 A	05-08-2004
		KR 20030065525 A	06-08-2003
		MX PA03004678 A	05-09-2003
		NO 20032396 A	14-07-2003
		RU 2281161 C2	10-08-2006
		US 6589908 B1	08-07-2003
		US 2003125198 A1	03-07-2003
		WO 0243862 A2	06-06-2002
		ZA 200304139 A	21-04-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/062819

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	B01J21/04	B01J23/78	B01J23/835	B01J23/89	B01J27/185
	B01J33/00	B01J35/10	B01J37/03	B01J37/04	B01J37/08
	B01J37/16	B01J37/20	C07C5/03	C07C5/10	C10G45/36
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C07C C10G C01F					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X A	EP 0 885 844 A1 (SATO GORO [JP]) 23 décembre 1998 (1998-12-23) le document en entier page 2, lignes 4-7 page 8, ligne 54 - page 9, ligne 11 page 12, lignes 28-36 tableau 1 revendication 6 -----				1-7, 13-15 8-12
X A	EP 0 168 091 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB] UNICHEMA CHEMIE BV [NL]) 15 janvier 1986 (1986-01-15) le document en entier page 1, ligne 33 - page 2, ligne 12 page 6, lignes 8-19 revendications 1-6,14 ----- -/--				1-7, 13-15 8-12
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents					
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe					
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée			"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
12 août 2015			09/09/2015		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Gosselin, Daniel		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 478 791 A (BALDAUF WOLFGANG [DE] ET AL) 26 décembre 1995 (1995-12-26) le document en entier revendication 1  -----	8-12
X	WO 2005/028106 A1 (SHELL OIL CO [US]; ACKERMAN RUSSELL CRAIG [US]; GINESTRA JOSIANE MARIE) 31 mars 2005 (2005-03-31) le document en entier exemples 1-4  -----	8-12
X	US 6 589 908 B1 (GINESTRA JOSIANE M [US] ET AL) 8 juillet 2003 (2003-07-08) le document en entier colonne 2, lignes 22-47 colonne 3, lignes 35-52 colonne 4, ligne 12 - colonne 5, ligne 28 colonne 5, ligne 53 - colonne 6, ligne 9  -----	8-12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/062819

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0885844	A1	23-12-1998	AT 242176 T	15-06-2003
			CN 1237146 A	01-12-1999
			DE 69722596 D1	10-07-2003
			EP 0885844 A1	23-12-1998
			JP 3304360 B2	22-07-2002
			KR 100402831 B1	06-05-2004
			US 6171573 B1	09-01-2001
			WO 9732817 A1	12-09-1997
-----				
EP 0168091	A1	15-01-1986	AU 564213 B2	06-08-1987
			AU 564788 B2	27-08-1987
			AU 4391285 A	02-01-1986
			AU 4391385 A	02-01-1986
			BR 8502979 A	04-03-1986
			BR 8502980 A	04-03-1986
			CA 1236448 A1	10-05-1988
			CA 1246534 A1	13-12-1988
			DE 3561986 D1	05-05-1988
			DE 3564081 D1	08-09-1988
			DK 279485 A	22-12-1985
			DK 279585 A	22-12-1985
			EP 0167201 A1	08-01-1986
			EP 0168091 A1	15-01-1986
			ES 8607755 A1	16-11-1986
			ES 8608334 A1	01-12-1986
			ES 8704756 A1	01-07-1987
			ES 8704757 A1	01-07-1987
			IN 162417 A1	21-05-1988
			IN 162418 A1	21-05-1988
			IN 164938 A1	08-07-1989
			IN 164939 A1	08-07-1989
			JP H0477617 B2	08-12-1992
			JP H0512980 B2	19-02-1993
			JP S6164332 A	02-04-1986
			JP S6164333 A	02-04-1986
			MX 166440 B	08-01-1993
MX 166441 B	08-01-1993			
NL 8401965 A	16-01-1986			
NO 852493 A	23-12-1985			
NO 852494 A	23-12-1985			
US 4631265 A	23-12-1986			
US 4657889 A	14-04-1987			
US 4683088 A	28-07-1987			
US 4734392 A	29-03-1988			
US 5047178 A	10-09-1991			
ZA 8504698 A	26-02-1986			
ZA 8504699 A	26-02-1986			
-----				
US 5478791	A	26-12-1995	DE 4310971 A1	06-10-1994
			EP 0619143 A1	12-10-1994
			FI 941498 A	04-10-1994
			NO 941201 A	04-10-1994
			US 5478791 A	26-12-1995
-----				
WO 2005028106	A1	31-03-2005	CA 2539239 A1	31-03-2005
			EP 1663490 A1	07-06-2006
			RU 2376059 C2	20-12-2009
			US 2005101480 A1	12-05-2005

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/062819

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 2010276339 A1	04-11-2010
		WO 2005028106 A1	31-03-2005
-----			
US 6589908	B1	08-07-2003	
		AR 031507 A1	24-09-2003
		AT 302063 T	15-09-2005
		AU 2866102 A	11-06-2002
		AU 2002228661 B2	17-03-2005
		BR 0115598 A	02-09-2003
		CA 2429944 A1	06-06-2002
		CN 1592653 A	09-03-2005
		DE 60112799 D1	22-09-2005
		DE 60112799 T2	19-01-2006
		DK 1349654 T3	19-09-2005
		EP 1349654 A2	08-10-2003
		ES 2247189 T3	01-03-2006
		GC 0000313 A	01-11-2006
		JP 4405148 B2	27-01-2010
		JP 2004523340 A	05-08-2004
		KR 20030065525 A	06-08-2003
		MX PA03004678 A	05-09-2003
		NO 20032396 A	14-07-2003
		RU 2281161 C2	10-08-2006
		US 6589908 B1	08-07-2003
		US 2003125198 A1	03-07-2003
		WO 0243862 A2	06-06-2002
		ZA 200304139 A	21-04-2004
-----			