

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 988 306**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **12 00844**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 35/10 (2013.01), B 01 J 23/85, 23/883, C 10 G 49/04**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 21.03.12.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.09.13 Bulletin 13/39.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : UZIO DENIS, FERNANDES GEORGES, OULD CHIKH SAMY et ROULEAU LOIC.

⑦③ Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤④ **CATALYSEUR COMPRENANT UN COEUR POREUX ET UNE COUCHE PERIPHERIQUE DE POROSITE DISTINCTE ET PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT DE COUPES LOURDES UTILISANT LE CATALYSEUR.**

⑤⑦ L'invention concerne un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant un coeur poreux présentant une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente 5 à 60% du volume poreux total dudit coeur poreux et une couche périphérique présentant une distribution poreuse, déduite de la mesure de porosimétrie au mercure sur le coeur et le catalyseur, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente au moins 50% du volume poreux total de ladite couche périphérique. L'invention concerne également un procédé d'hydrotraitement de charges lourdes utilisant ledit catalyseur.

FR 2 988 306 - A1



Domaine technique

L'hydrotraitement des fractions pétrolières contenant des métaux, notamment celles issues des distillations atmosphériques ou sous vide et correspondant à des points initiaux de distillation d'environ 350 et 540°C respectivement, a pour but de produire des charges utilisables dans des procédés de conversion comme le FCC ou l'hydrocraquage ou encore de produire des fuels respectant les spécifications en vigueur. Ces étapes sont généralement réalisées sous forte pression d'hydrogène et à haute température dans des réacteurs de type lit fixe ou bouillonnant en fonction du taux de contaminants métalliques contenus dans les charges. Ainsi la teneur en soufre doit passer de 3 à 5% poids dans les charges à des valeurs généralement inférieures à 1% poids dans les effluents. De même l'élimination des métaux Ni et V initialement présents dans les résidus à hauteur de quelques dizaines à quelques centaines de ppm doit être poussée pour atteindre des taux de démétallation de l'ordre de 80 à 90%. Ces coupes pétrolières se caractérisent par la structure moléculaire très complexe des molécules qui les composent. En particulier les asphaltènes qui sont des composés de masse moléculaire élevée obtenus après précipitation dans un solvant apolaire de type paraffinique, concentrent les métaux Ni et V et doivent par conséquent être convertis dans ces procédés. Les propriétés physico-chimiques de ces molécules favorisent leur auto-association sous l'action de forces attractives pour former des agrégats ou micelles dont les tailles peuvent atteindre plusieurs dizaines d'angströms. Ces micelles sont par nature métastables et la variation des conditions du milieu entraîne rapidement leur floculation. Ce phénomène rend alors l'opération des unités industrielles extrêmement difficile, et leur arrêt prématuré en est souvent la résultante. La stabilité de ces micelles est assurée par un jeu complexe d'interactions avec les autres molécules du milieu et dont les polarités se répartissent dans la gamme allant des asphaltènes aux paraffines. Cependant, lors de l'hydrotraitement des résidus, la charge subit des modifications de structure moléculaire qui favorisent le phénomène de floculation. Ainsi, les asphaltènes, notamment de part leur taille, sont soumis à des limitations de transfert de matière, et sont convertis à des vitesses inférieures aux molécules plus petites telles que les résines. Par la suite, ces résines ainsi converties n'assurent plus leur rôle de stabilisant ou peptisant, ce qui tend à déstabiliser le système.

30

ART ANTERIEUR

De part la taille des molécules considérées, de très nombreux travaux ont conduit à optimiser les propriétés texturales des supports de catalyseurs. Ainsi l'optimisation de la répartition poreuse de l'alumine généralement utilisée comme support a fait l'objet d'un nombre très important d'études comme par exemple dans les brevets US 5 399 259 ou US 6 030 915. Il est apparu de manière cohérente dans les différentes études que les paramètres "taille de pore" ainsi que le caractère mono ou multimodal de la porosité des catalyseurs étaient critiques pour l'obtention de conversions élevées. Il existe ainsi des supports de porosité qualifiée de "bimodale" contenant à la fois des mésopores et des macropores.

40

Nous définissons dans toute la suite du texte les mésopores comme étant des pores de taille inférieure à 1000 Å et les macropores, comme étant les pores de taille supérieure à 1000 Å.

La présence simultanée de ces deux familles de pores est rendue nécessaire par le fait que les mésopores qui développent une grande surface spécifique maximisent le contact entre les réactifs et les sites actifs. D'autre part, le rôle des macropores est d'assurer un transport efficace à l'intérieur du grain de solide. Dans le brevet US 5 397 456, il est mentionné qu'il existe un optimum pour la fraction de macropores présentes dans le catalyseur, optimum variant entre 11 à 18% du volume poreux total. D'autre part, la présence de mésopores de taille voisine de 110-130 Å associés à une large fraction de macropores (27 à 34% du volume poreux total) conduirait à des performances particulièrement intéressantes.

Un autre profil de répartition poreuse rencontré pour les catalyseurs d'hydrorafinage de charges contenant des métaux se caractérise par un continuum de taille de pore, allant des mésopores aux macropores comme le montre par exemple les répartitions poreuses obtenues par porosimétrie au mercure revendiquées dans le brevet US 2 867 988. Cependant pour ces deux types de catalyseur la porosité est isotrope dans le grain et aucune des familles de pore ne se concentre dans une zone particulière du solide, périphérie ou cœur du grain.

En revanche, le brevet US 4 465 789 mentionne l'intérêt de disposer d'un système catalytique présentant une structure composite constituée d'une couche périphérique contenant principalement des macropores de diamètre supérieur à 1000 Å et d'un cœur d'une autre alumine dont le volume poreux est à 70% au moins constitué de pores de diamètre inférieur à 100 Å. La phase active constituée d'un élément de la colonne VI associé avec un élément du groupe VIII se répartit indifféremment entre le cœur et la périphérie.

De manière un peu similaire, le brevet US 4 495 308 revendique un catalyseur à gradient de porosité et de concentration en phase active. Le cœur concentre les pores non macroporeux et la phase active à hauteur de 95 % du volume poreux total et entre 5 et 30% de la masse totale de phase active. La partie externe a au moins 10% de son volume poreux développé par des macropores (taille supérieure à 1000 Å) et moins de 15 % poids de phase active. Le bénéfice d'une telle structure tient au fait que les métaux sont supposés être retenus dans la partie externe, ce qui permet de réduire le colmatage progressif des mésopores internes par formation de sulfures métalliques, notamment de vanadium.

Les travaux de recherche de la demanderesse l'ont donc conduit à découvrir un nouveau catalyseur d'hydrotraitement comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant un cœur poreux présentant une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente 5 à 60% du volume poreux total dudit cœur poreux et une couche périphérique présentant une distribution poreuse, déduite de la mesure de porosimétrie au mercure sur le cœur et le catalyseur, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente au moins 50% du volume poreux total de ladite couche périphérique. Ledit catalyseur, présentant une structure composite caractérisée

par la présence d'une couche périphérique macroporeuse et d'un cœur dont la porosité comprend à la fois des mésopores et des macropores, permet la capture des métaux lourds tels que le nickel et le vanadium, présents dans les coupes hydrocarbonées lourdes et évite ainsi la désactivation du cœur par ces métaux.

5

L'objectif de la présente invention est de fournir un nouveau catalyseur présentant une structure composite caractérisé par la présence d'une couche périphérique macroporeuse et d'un cœur dont la porosité comprend à la fois des mésopores et des macropores, ledit catalyseur présentant à la fois des performances catalytiques améliorées, et une stabilité accrue dans le temps par rapport aux catalyseurs d'hydrotraitement de l'art antérieur, lorsque celui-ci est utilisé dans un procédé d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées lourdes comprenant des métaux.

10

15

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé d'hydrotraitement d'au moins une coupe hydrocarbonée lourde dont au moins 1% poids des composés présente un point d'ébullition supérieur à 500°C, mettant en œuvre, le catalyseur spécifique selon l'invention.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau catalyseur comprenant au moins un métal hydrodéshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant un cœur poreux présentant une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente 5 à 60% du volume poreux total dudit cœur poreux et une couche périphérique présentant une distribution poreuse, déduite de la mesure de porosimétrie au mercure sur le cœur et le catalyseur, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente au moins 50% du volume poreux total de ladite couche périphérique.

20

25

La présente invention concerne également un procédé d'hydrotraitement d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 1% poids des composés présente un point d'ébullition supérieur à 500°C, mettant en œuvre ledit catalyseur spécifique selon l'invention, ledit procédé opérant à une température comprise entre 320 et 480°C, sous une pression totale comprise environ entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,05 à 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et à un rapport volumique hydrogène gazeux sur charge liquide exprimé en normaux mètres cube, qui sera compris entre 100 et 5000 Nm³/Nm³

30

35

Un avantage de la présente invention est de fournir un catalyseur présentant une structure composite caractérisée par la présence d'une couche périphérique macroporeuse et d'un cœur dont la porosité comprend à la fois des mésopores et des macropores, ledit catalyseur permettant la capture des métaux lourds tels que le nickel et le vanadium, présents dans les coupes hydrocarbonées lourdes et évite ainsi la désactivation du cœur par ces métaux, lorsque celui-ci est utilisé dans un procédé d'hydrotraitement desdites coupes hydrocarbonées lourdes.

40

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Conformément à l'invention, ledit catalyseur comprend au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB de la classification périodique, pris seul ou en mélange.

Les métaux du groupe VIB de la classification périodique sont avantageusement choisis parmi le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange. De manière préférée, le métal du groupe VIB est le molybdène.

Ledit catalyseur selon la présente invention comprend également éventuellement au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII, et de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt seul ou en mélange. De manière préférée, le métal du groupe VIII est le nickel.

De préférence, ledit catalyseur selon la présente invention comprend au moins un métal du groupe VIB en association avec au moins un métal du groupe VIII.

Ledit catalyseur selon la présente invention peut également éventuellement comprendre au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe V et de préférence le vanadium.

La teneur massique en métal du groupe VIB est avantageusement comprise entre 1 et 20% exprimée en % poids d'oxyde par rapport à la masse de catalyseur final, de préférence entre 1 et 10 % poids et de manière encore plus préférée entre 5 et 10% poids. La teneur massique en métal du groupe VIII ou V est avantageusement comprise entre 0 et 10% exprimée en % poids d'oxyde par rapport à la masse de catalyseur final, de préférence entre 0,5 et 6 % et de manière encore plus préférée entre 1 et 4% poids.

Lesdits métaux des groupes VIB, VIII et/ou V peuvent être présents soit dans le cœur, soit dans la couche périphérique, soit préférentiellement dans la totalité du catalyseur.

Ledit catalyseur selon la présente invention peut également éventuellement comprendre au moins un élément dopant choisi parmi le phosphore, le silicium, le bore et le fluor pris seul ou en mélange. De préférence, l'élément dopant est le phosphore.

De préférence, la teneur massique en élément dopant est avantageusement comprise entre 0,3 et 10% poids exprimée en % poids d'oxyde par rapport à la masse de catalyseur final, de préférence entre 1 et 5% poids, et de manière préférée entre 1,5 et 3% poids. Ledit élément dopant peut être réparti indifféremment entre le cœur et la périphérie du solide.

De préférence, le rapport atomique entre l'élément dopant et qui est de préférence phosphore et l'élément du groupe VIII est de préférence compris entre 0,2 et 0,8, de manière encore plus préférée entre 0,3 et 0,6.

Ces différentes compositions de métaux hydro-déshydrogénant sont réparties indifféremment sur le cœur poreux ou la couche périphérique du support du catalyseur selon la présente invention.

On peut distinguer la répartition des dites différentes compositions de métaux hydro-déshydrogénant sur le cœur poreux ou la couche périphérique du support du catalyseur selon l'invention par la technique de la microsonde électronique de Castaing. La microsonde électronique est une technique d'analyse élémentaire locale, basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons incident focalisé (sonde électronique). La mesure de l'énergie des rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau renseigne sur la nature des éléments contenus dans le volume analysé (de l'ordre de quelques μm^3). La mesure de l'intensité, pour une énergie donnée, est reliée à la concentration massique de l'élément dans le volume analysé. Conformément à l'invention, ledit catalyseur comprend un support comprenant un cœur poreux présentant une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente 5 à 60% du volume poreux total dudit cœur poreux et une couche périphérique présentant une distribution poreuse, déduite de la mesure de porosimétrie au mercure sur le cœur et le catalyseur, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000Å, représente au moins 50% du volume poreux total de ladite couche périphérique.

Dans toute la suite du texte, on entend par volume mesuré par porosimétrie au mercure, le volume mesuré par la technique de pénétration du mercure dans laquelle on applique la loi de Kelvin-Washburn qui donne la relation entre la pression, le diamètre du plus petit pore dans lequel le mercure pénètre à ladite pression, l'angle de mouillage et la tension superficielle selon la formule : $P = (4\gamma\cos\theta)/d$, dans laquelle γ est la tension superficielle, θ est l'angle de mouillage du mercure avec le matériau, d représente le diamètre du pore, et P la pression appliquée. La porosimétrie au mercure est réalisée selon la norme ASTM D4284-83, utilisant une tension de surface de 480 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, P 1050-5, écrits par Jean Charpin et Bernard Rasneur".

La distribution poreuse du cœur du catalyseur selon l'invention est directement mesurée, par porosimétrie au mercure, sur ledit cœur poreux après la préparation de celui-ci. De même, la distribution poreuse du catalyseur selon l'invention est directement mesurée, par porosimétrie au mercure, sur le catalyseur final après enrobage. La distribution poreuse de la couche périphérique est déduite de celle du catalyseur, de celle du cœur poreux et du taux d'enrobage τ par la relation suivante :

$$V_{\text{couche}}(d) = [V_{\text{catalyseur}}(d) \cdot (1 + \tau) - V_{\text{cœur}}(d)]/\tau$$

dans laquelle:

τ est le taux d'enrobage et correspond au rapport de la masse de la couche périphérique sur la masse du cœur poreux,

$V_{\text{couche}}(d)$ est le volume poreux cumulé du plus grand diamètre jusqu'au diamètre d de pore pour la couche,

$V_{\text{catalyseur}}(d)$ est le volume poreux cumulé du plus grand diamètre jusqu'au diamètre d de pore pour le catalyseur,

$V_{\text{cœur}}(d)$ est le volume poreux cumulé du plus grand diamètre jusqu'au diamètre d de pore pour le cœur.

5

Le support du catalyseur selon la présente invention comprend et est de préférence constitué d'au moins un oxyde réfractaire poreux choisi parmi la silice, les alumines, la zircone et l'oxyde de titane, seul ou en mélange. De préférence, le support dudit catalyseur est constitué d'alumine.

Ledit oxyde réfractaire poreux constituant le cœur poreux et ledit oxyde réfractaire poreux constituant la couche périphérique peuvent avantageusement être identiques ou différents.

10

Selon l'invention, la couche périphérique du support du catalyseur présente une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente au moins 50%, de préférence au moins 60% et de manière préférée, au moins 70% du volume poreux total de ladite couche périphérique.

15

On entend par couche périphérique selon la présente invention un enrobage continu du cœur poreux par une matrice d'oxyde réfractaire poreux.

De préférence, le volume poreux total de ladite couche périphérique mesuré par porosimétrie au mercure, est avantageusement compris entre 0,4 et 0,8 cm³/g et de préférence entre 0,45 et 0,65 cm³/g.

20

Ladite couche périphérique présente avantageusement une épaisseur comprise entre 10 à 1000 microns, et de préférence entre 20 et 500 microns.

25

L'épaisseur de ladite couche périphérique est mesurée par microscopie électronique à balayage sur une section du catalyseur.

La surface spécifique de ladite couche périphérique est avantageusement comprise entre 5 et 100 m²/g et de préférence entre 10 et 90 m²/g. Les surfaces spécifiques du catalyseur final et du cœur poreux sont directement mesurées par physisorption d'azote en appliquant la méthode BET. La surface spécifique de la couche périphérique est déduite de celle du catalyseur, de celle du cœur et du taux d'enrobage τ par la relation suivante :

30

$$S_{\text{couche}} = [S_{\text{catalyseur}} \cdot (1 + \tau) - S_{\text{cœur}}] / \tau$$

dans laquelle:

τ est le taux d'enrobage et correspond au rapport de la masse de la couche périphérique sur la masse de cœur poreux.

35

$S_{\text{couche}}(d)$ est la surface spécifique de la couche périphérique,

$S_{\text{catalyseur}}$ (d) est la surface spécifique du catalyseur,

S_{coeur} (d) est la surface spécifique du cœur.

5 Selon l'invention, le cœur poreux du support du catalyseur présente une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente 5 à 60%, de préférence 8 à 55% et de manière préférée 10 à 50% du volume poreux total dudit cœur poreux.

10 Le cœur poreux selon la présente invention se présente sous la forme d'un objet millimétrique, de préférence arrondi, de taille comprise entre 0,5 et 3 mm. De préférence, le cœur se présente sous la forme d'un objet sphérique de diamètre comprise entre 1 et 2 mm.

Le cœur du support du catalyseur selon la présente invention est de préférence constitué d'un oxyde dont la porosité comprend à la fois des macropores et des mésopores.

15 Le cœur du support du catalyseur selon la présente invention peut avantageusement présenter deux types de distribution poreuse différentes. Ledit cœur poreux peut avantageusement présenter une distribution poreuse multimodale ou une distribution poreuse bimodale.

20 On entend par distribution poreuse multimodale, une distribution poreuse dans laquelle la porosité est constituée par des pores de diamètre continûment variable entre 100 et 10 000 Å environ sans qu'il existe de plateau dans la répartition poreuse, ladite répartition poreuse étant déterminée par intrusion au mercure entre ces deux valeurs extrêmes.

25 On entend par distribution poreuse bimodale, une distribution poreuse dans laquelle la porosité est principalement constituée par deux populations de pores, une population de mésopores, et une population de macropores bien distinctes, la courbe de répartition poreuse présentant un plateau dans la zone de taille de pore intermédiaire.

Dans un premier mode de réalisation préférée, ledit cœur poreux présente une distribution poreuse multimodale. De manière préférée, ledit cœur poreux présente la distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que :

- 30 - le volume des pores ayant un diamètre inférieur à 100 Å représente 0 à 10 % du volume poreux total dudit cœur,
- le volume des pores ayant un diamètre compris entre 100 et 1000 Å représente 40 à 90% du volume poreux total dudit cœur,
- 35 - le volume des pores ayant un diamètre compris entre 1000 et 5000 Å représente 5 à 60% du volume poreux total dudit cœur,
- le volume des pores ayant un diamètre compris entre 5000 et 10 000 Å représente 5 à 50 % du volume poreux total dudit cœur,
- le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 10 000 Å représente 5 à 20% volume poreux total dudit cœur.

De telles distributions poreuses multimodales sont généralement associées à des morphologies particulières des particules composant la structure poreuse : on parle alors de structure en "bogue de châtaigne" ou en "oursin de mer".

5 Dans un deuxième mode de réalisation préférée, ledit cœur poreux présente une distribution poreuse bimodale. De manière préférée, ledit cœur poreux présente la distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que :

- le volume des pores ayant un diamètre inférieur à 100 Å représente 40 à 60 % du VPT du volume poreux total dudit cœur,

10 - le volume des pores ayant un diamètre compris entre 100 et 1000 Å représente 10 à 20 % du volume poreux total dudit cœur,

- le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å représente 30 à 50 % du volume poreux total dudit cœur.

15 Procédé de préparation du catalyseur selon l'invention.

Le cœur poreux du support du catalyseur selon la présente invention est avantageusement préparé par les techniques de mise en forme connues de l'homme du métier.

Par exemple, le cœur poreux peut être préparé par agglomération d'alumine flash, elle même obtenue par déshydratation rapide d'hydrargillite, conduisant à un cœur de porosité multimodale selon le
20 brevet US 4 552 650 de la demanderesse. Le cœur peut également être préparé par malaxage-extrusion, coagulation en gouttes, granulation de boehmite ou de mélange boehmite-alumine de transition conduisant à un cœur de porosité bimodale.

Une fois le cœur poreux mis en forme, la couche périphérique est avantageusement déposée sur le
25 cœur par la technique d'enrobage.

L'oxyde réfractaire poreux constituant la couche périphérique est préférentiellement une alumine alpha. Ladite alumine alpha peut être obtenue soit par broyage fin d'une alumine alpha macroporeuse déjà existante soit par séchage par atomisation d'une dispersion d'alumine alpha.

Ces particules d'oxyde macroporeuses peuvent être maintenues entre elles et adhèrent au cœur
30 poreux grâce à l'utilisation d'un liant inorganique qui est usuellement un sol, un gel ou un composé métallique qui lors d'un chauffage sera décomposé pour former un liant oxyde. Les liants inorganiques qui peuvent être utilisés incluent, mais ne sont pas limités à, l'alumine, la silice, la zircone, l'oxyde de titane, etc. Le pourcentage massique de liant inorganique introduit dans la couche périphérique varie entre 1 et 99 % poids et de préférence entre 1 et 50% poids par rapport à la masse totale de la
35 couche périphérique.

Le liant inorganique peut aussi contenir un agent organique qui aide à faire adhérer la couche périphérique déposée au cœur poreux du catalyseur selon l'invention. Des exemples de ce type d'agents organiques incluent mais ne sont pas limités aux polyvinylalcool (PVA), et les dérivés

cellulosiques. La quantité d'agent organique ajoutée au liant inorganique varie entre 0,1 et 20 % poids par rapport à la quantité de liant inorganique.

L'opération d'enrobage peut avantageusement être réalisée dans tout appareil de granulation comme les tambours granulateurs, les assiettes granulatrices, les drageoirs etc. Une technique préférentielle fait intervenir un granulateur comportant un bol cylindro-conique. Le cœur poreux est mis en contact avec le liant inorganique par pulvérisation et avec la poudre d'oxyde réfractaire poreux qui constituera la couche périphérique par l'utilisation d'un doseur de poudre. L'ensemble est homogénéisé pendant toute l'opération par la rotation du bol.

Une fois l'opération réalisée, les enrobés sont séchés à une température comprise entre 30°C et 150°C pendant une durée comprise entre une heure et trois jours, puis calcinés à une température d'au moins 200°C pendant 0,5 à 10 heures pour fixer efficacement la couche périphérique déposée.

Dépôt des métaux hydro-déshydrogénant

Le ou les métaux hydro-déshydrogénant peuvent avantageusement être déposés soit sur le cœur poreux mis en forme soit sur la couche périphérique.

Sans que cela soit limitatif, le dépôt préalable sur le cœur peut avantageusement être réalisé par imprégnation d'une solution d'HétéroPolyAnions (de type Keggin, Dawson, Strandberg, Anderson...), par mélange des précurseurs d'alumine et des métaux, ou imprégnation à sec des précurseurs hydrosolubles tels que l'HeptaMolybdate d'Ammonium et nitrate de cobalt ou nickel.

Le dépôt du ou des métaux hydro-déshydrogénants peut également avantageusement être réalisé sur la couche périphérique, à l'issue de l'étape d'enrobage par imprégnation de solutions contenant les précurseurs métalliques par exemple sous forme d'HPA (ex $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) ou d'anions heptamolybates ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$).

A l'issue des étapes d'imprégnation, une maturation du catalyseur ou du cœur intermédiaire peut être réalisée en atmosphère contrôlée (humidité constante) et à température constante de préférence comprise entre 10 et 80°C. Le solide imprégné peut également être avantageusement séché directement sous débit d'air à une température avantageusement comprise entre 80 et 150°C.

Les catalyseurs selon la présente invention sont avantageusement mis en forme sous forme d'objet arrondi, notamment de poudre, de billes, de cylindres, de pastilles, de granulés ou d'extrudés. Les opérations de mises en forme sont réalisées selon les techniques classiques connues de l'Homme du métier. De préférence, les catalyseurs selon la présente invention sont avantageusement mis en forme sous forme sphérique, notamment de billes ou de granulés. La forme sphérique est préférée notamment pour les applications en réacteurs à lit bouillonnant.

La présente invention concerne également un procédé d'hydrotraitement d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 1% poids des composés présente un point d'ébullition supérieur à 500°C, mettant en œuvre, ledit catalyseur spécifique selon l'invention, ledit procédé opérant à une température comprise entre 320 et 480°C, sous une pression totale comprise environ entre 3 et 30

MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,05 à 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et à un rapport volumique hydrogène gazeux sur charge liquide exprimé en normaux mètres cube, qui sera compris entre 100 et 5000 Nm³/Nm³

5 Le catalyseur selon la présente invention subit une étape d'activation avant d'être utilisé dans le procédé d'hydrotraitement selon la présente invention. Ladite étape d'activation comprend éventuellement une calcination et une sulfuration à haute température. A titre d'exemple, une méthode de sulfuration bien connue de l'homme du métier consiste à balayer le solide dans un réacteur de type lit traversé sous un flux gazeux d'H₂+H₂S ou toute autre molécule soufrée, à une température
10 comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C et de manière encore plus préférée entre 250 et 500°C.

Il est avantageux d'utiliser ce type de catalyseur pour l'hydrotraitement de charges hydrocarbonées contenant des métaux. Lesdits catalyseurs peuvent avantageusement être mis en œuvre dans tout
15 type de procédé permettant de convertir de telles charges. Selon l'invention, la charge hydrocarbonée traitée dans le procédé d'hydrotraitement selon l'invention est une charge hydrocarbonée dont au moins 1% poids des composés présente un point d'ébullition supérieur à 500°C. De préférence, ladite charge hydrocarbonée est avantageusement choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation atmosphérique ou directe, les huiles désalphaltées et les résidus issus
20 de procédé de conversion tels que ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe, bouillonnant, ou mobile, les coupes issues de la liquéfaction du charbon et/ou de la biomasse, des extraits aromatiques ou toute autre coupe hydrocarbonée, seule ou en mélange. Lesdites charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles ou bien diluées par une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fraction hydrocarbonée choisies parmi les produits issus du procédé FCC (Fluid
25 Catalytic Cracking), une huile de coupe légère (LCO pour Light Cycle Oil), une huile décantée, un slurry, et les coupes provenant de la distillation sous vide tels que les VGO (Vacuum Gas Oil).

Lesdites charges présentent avantageusement des points ébullition initiaux supérieurs à 300°C et contiennent plus de 1% poids de molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 500°C. Lesdites
30 charges présentent de préférence une teneur en métaux nickel et vanadium (Ni+V) supérieure à 1 ppm poids, et de préférence supérieure à 20 ppm poids. Lesdites charges présentent également de préférence une teneur en asphaltènes supérieure à 0,05% et de préférence supérieure à 1% poids. La teneur en asphaltènes est obtenue par précipitation dans le n-heptane.

35 De préférence, le procédé d'hydrotraitement selon l'invention est mis en œuvre dans un réacteur à lit fixe.

Dans ce cas, ledit procédé selon l'invention opère à une température comprise entre 320 et 450°C, de préférence entre 350 et 410°C, sous une pression totale comprise entre 3 et 30 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa, et à une vitesse spatiale comprise entre 0,05 à 5 volumes de charge par volume
40 de catalyseur et par heure, de préférence entre 0,2 et 0,5 et à un rapport volumique hydrogène

gazeux sur charge liquide exprimé en normaux mètres cube, sera compris entre 200 et 500 Nm^3/Nm^3 , de préférence compris entre 500 et 1500 Nm^3/Nm^3 .

5 Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, ledit procédé d'hydrotraitement est mis en œuvre en lit bouillonnant. Dans ce cas, ledit procédé selon l'invention opère à une température avantageusement comprise entre 320 et 470°C, de préférence entre 400 et 450°C, sous une pression totale comprise entre 3 et 30 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa, à une vitesse volumique horaire d'environ 0,1 à 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, de préférence entre 0,2 et 2, et avec un rapport hydrogène gazeux en entrée sur volume de charge liquide compris
10 entre 100 et 3000 Nm^3/Nm^3 , de préférence entre 200 et 1200 Nm^3/Nm^3 .

Ledit catalyseur spécifique utilisé dans le procédé d'hydrotraitement selon l'invention permet la capture des métaux lourds tels que le nickel et le vanadium, présents dans les coupes hydrocarbonées lourdes et évite ainsi la désactivation du cœur par ces métaux.

15 Les exemples suivants ont pour objet d'illustrer l'invention décrite dans ce brevet sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

20 **Exemple 1** : Catalyseur A selon l'invention: couche d'alumine macroporeuse contenant du Mo sur catalyseur NiMo / Alumine multimodale.

1. Dépôt préalable de Ni et Mo sur un cœur d'alumine multimodale sous forme de bille

25 Une solution aqueuse renfermant les précurseurs de molybdène et de nickel – heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ est imprégnée sur un cœur multimodal d'alumine sous forme de billes.

ledit cœur poreux multimodal présente la distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que :

- le volume des pores ayant un diamètre inférieur à 100 Å représente 1% du volume poreux total dudit cœur,
- 30 - le volume des pores ayant un diamètre compris entre 100 et 1000 Å représente 68,5% du volume poreux total dudit cœur,
- le volume des pores ayant un diamètre compris entre 1000 et 5000 Å représente 12% du volume poreux total dudit cœur,
- le volume des pores ayant un diamètre compris entre 5000 et 10 000 Å représente 5,6% du volume
35 poreux total dudit cœur,
- le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 10 000 Å représente 12,9% volume poreux total dudit cœur.

Après une étape de maturation en atmosphère saturée en eau, les billes de cœur imprégné sont séchées pendant une nuit à 120°C puis calcinées à 500°C pendant 2h sous air.

2. Enrobage des billes d'alumine multimodales par une couche périphérique d'alumine macroporeuse.

Une dispersion de boehmite est préparée par le mélange de 68 g de boehmite, une solution de 3,9 g d'acide nitrique concentré à 59% poids, et 1,73 g de PolyVynilAlcool (Carlo Erba) dans 2000 g d'eau. La dispersion est laissée sous agitation pendant deux heures puis centrifugée. Le surnageant

5 constitue une dispersion de boehmite concentrée à 3 % poids en boehmite. Ensuite une dispersion d'alumine alpha est séchée par atomisation pour obtenir une poudre.

L'opération d'enrobage est réalisée dans un granulateur en ajoutant progressivement 22,3 g de la poudre d'alumine alpha à l'aide d'un doseur de poudre à 80 g de cœur aluminique multimodal de taille moyenne voisine de 1,5 mm préalablement imprégné de Ni et de Mo comme décrit précédemment en

10 mouvement dans un bol cylindro-conique. Cette opération est réalisée par une pulvérisation continue de la dispersion de boehmite. A la fin de l'opération les enrobés sont séchés trois jours à l'étuve à 30°C et calcinés trois heures à 550°C. Le taux d'enrobage est de 0,05 et la couche périphérique déposée a une épaisseur moyenne de 10 µm.

3. Dépôt de Molybdène sur la couche périphérique d'alumine macroporeuse

Un volume de solution correspondant au volume poreux de la couche périphérique et contenant le précurseur de molybdène - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ - est imprégné sur le solide précédent. Après séchage et calcination, la teneur finale en trioxyde de Mo est de 9% poids par rapport à la masse totale du catalyseur final, la teneur en Ni exprimée en oxyde NiO est de 1.9 % poids.

20

Exemple 2 : Catalyseur B selon l'invention: couche périphérique d'alumine macroporeuse contenant du Ni et Mo sur catalyseur NiMo / Alumine multimodale.

Les étapes 1 de dépôt préalable de Ni et de Mo sur le cœur d'alumine multimodale sous forme de

25 billes et 2 d'enrobage des billes d'alumine multimodales par une couche périphérique d'alumine macroporeuse sont réalisées de la même manière et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Le taux d'enrobage est de 0,05 et la couche périphérique déposée a une épaisseur moyenne de 10 µm.

3. Dépôt de Nickel et de Molybdène sur la couche périphérique d'alumine macroporeuse.

Un volume de solution correspondant au volume poreux de la couche externe et contenant les précurseurs de molybdène - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et de nickel - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - est imprégné sur le solide précédent. Après séchage et calcination, la teneur finale sur le catalyseur en MoO_3 est de 9,1% poids et celle en NiO de 2,3% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

35

Exemple 3 : Catalyseur C selon l'invention: couche périphérique macroporeuse contenant du Ni et Mo sur coeur NiMo / Alumine bimodale.

1. Dépôt préalable de Ni et Mo sur un cœur d'alumine bimodale sous forme de bille

Une solution aqueuse contenant les précurseurs de molybdène et de nickel, respectivement - heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et nitrate de nickel hexahydraté - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est

40

imprégnée sur un cœur bimodal d'alumine. Ledit cœur bimodal présente la distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que :

- le volume des pores ayant un diamètre inférieur à 100 Å représente 48% du VPT du volume poreux total dudit cœur,
- 5 - le volume des pores ayant un diamètre compris entre 100 et 1000 Å représente 11% du volume poreux total dudit cœur,
- le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å représente 41% du volume poreux total dudit cœur.

Après une étape de maturation en atmosphère saturée en eau, les billes de cœur imprégnées sont séchées pendant une nuit à 120°C puis calcinées à 500°C pendant 2h sous air.

L'étape 2 d'enrobage des billes d'alumine bimodales par une couche périphérique d'alumine macroporeuse est réalisée de la même manière et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Le taux d'enrobage est de 0,04 et la couche périphérique déposée a une épaisseur moyenne de 10 µm.

3. Dépôt de Nickel et de Molybdène sur la couche périphérique d'alumine macroporeuse.

Un volume de solution correspondant au volume poreux de la couche périphérique et contenant les précurseurs de molybdène - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et de nickel - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - est imprégné sur le cœur enrobé. Après séchage et calcination, la teneur finale en MoO_3 est de 9.3% poids et celle en NiO de 2% poids par rapport à la masse totale du catalyseur final.

Exemple 4 : Catalyseur D comparatif NiMo alumine multimodale.

Une solution aqueuse renfermant les précurseurs de molybdène et de nickel, respectivement - heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et nitrate de nickel hexahydraté - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est imprégnée sur un support multimodal d'alumine. Après une étape de maturation dans une atmosphère saturée en eau, les billes de catalyseur sont séchées pendant une nuit à 120°C puis calcinées à 500°C pendant 2h sous air. Après séchage et calcination, la teneur finale en trioxyde de Mo est de 8.5% pds et celle en NiO de 1.9%pds par rapport au catalyseur neuf.

tableau 1

catalyseur	A Mo/NiMo Al₂O₃ multimodale	B NiMo/NiMo Al₂O₃ multimodale	C NiMo/NiMo Al₂O₃ bimodale	D comparatif
MoO ₃ (%pds)	9.0	9.1	9.3	1.9
NiO (%pds)	1,9	2,3	2,0	8.5
DRT (g/cm ³)	0,63	0,63	0,61	0,63
S _{BET} catalyseur (m ² /g)	115	115	310	119
S _{BET} coeur (m ² /g)	117	117	320	-

$V_{\text{Poreux catalyseur}} \text{ Hg (cc/g)}$	0,84	0,84	0,63	0,86
$V_{\text{Poreux coeur}} \text{ (cc/g)}$	0,86	0,86	0,64	-
$V_{\text{Poreux couche}} \text{ (cc/g)}$	0,50	0,50	0,50	-
Épaisseur de la couche (μm)	10	10	10	-
$S_{\text{BET}} \text{ couche (m}^2/\text{g)}$	82	83	82	-
Dp à 50% du $VPT_{\text{coeur}} \text{ (Å)}$	40	40	18,6	40
% VPT_{coeur} pour pores de taille > 1000 Å	15	15	11	35
Dp à 60% du $VPT_{\text{couche}} \text{ (Å)}$	650	650	650	-
% VPT_{couche} pour les pores > 1000 Å	70	70	70	-

Exemple 5 : Évaluation des performances catalytiques en lit fixe.

Comparaison des performances en hydroconversion des résidus en lit fixe.

Les catalyseurs précédemment décrits sont testés dans une unité de test catalytique sur différents produits pétroliers de caractéristiques différentes. Il s'agit d'un résidu atmosphérique provenant du Moyen Orient (Arabian Light) et d'un résidu atmosphérique de brut dit extra lourd du Vénézuéla (Boscan). Ces résidus se caractérisent par des viscosités très élevées ainsi que de fortes teneurs en carbone Conradson. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.

10

Tableau 2 : Caractéristiques des charges utilisées

		<i>RA Arabian Light</i>	<i>RA Boscan</i>
Densité 15/4		0,959	1,023
Viscosité à 100°C	mm ² /s	161	1380
Viscosité à 150°C	mm ² /s	45	120
S	%pds	3,34	5,5
Azote	%pds	2075	5800
Nickel	ppm	9	125
Vanadium	ppm	35	1290
Fer	ppm	1	8
Carbone	%pds	84,74	83,40
Hydrogène	%pds	11,22	10,02
Carbone aromatique	%	26	29
Masse moléculaire	g/mole	530	730
Carbone Conradson	%pds	9,5	16,9
Asphaltène C5	%pds	5,6	24,1
Asphaltène C7	%pds	3,1	14,9
Analyse SARA			

Saturés	%pds	30,7	8,7
Aromatiques	%pds	47,5	35
Résines	%pds	17,6	34
Asphaltènes	%pds	3	14,6
Distillation Simulée			
D1160-PI		296	224
D1160-5% vol	°C	400	335
D1160-10% vol	°C	422	402
D1160-20% vol	°C	450	474
D1160-30% vol	°C	475	523
D1160-40% vol	°C	502	566
D1160-50% vol	°C	538	
D1160-60% vol	°C	570	
D1160-70% vol	°C		
D1160-80% vol	°C	570	

Les essais sont réalisés dans une unité pilote équipée d'un réacteur de type lit fixe rempli d'un litre de catalyseur. L'écoulement des fluides (résidus et hydrogène) est ascendant dans le réacteur. Après une étape de sulfuration réalisée à 350°C en faisant circuler une coupe gazole additivée de diméthyl disulfure, on opère pendant 300h avec du résidu Arabian Light à 370°C, 15 MPa de pression totale, une VVH de 0,5 l charge / l catalyseur / h. Le débit d'hydrogène est tel qu'il respecte le rapport 1000 l/l de charge en entrée. Les performances sont exprimées par l'HDM (%pds) = $100 \times [(ppm Ni+V)_{charge} - (ppm Ni+V)_{effluent}] / (ppm Ni+V)_{charge}$

HDA_sC₇ (%pds) = $100 \times [(\%pds \text{ Asphaltènes insolubles dans nC7})_{charge} - (\%pds \text{ Asphaltènes insolubles dans nC7})_{effluents}] / (\%pds \text{ Asphaltènes insolubles dans nC7})_{charge}$

HDCCR (%pds) = $100 \times [(\%pds \text{ CCR})_{charge} - (\%pds \text{ CCR})_{effluent}] / (\%pds \text{ CCR})_{charge}$

Le tableau 3 compare les résultats pour les catalyseurs A, B, C (selon l'invention) et D (comparatif) pour deux temps de travail 50 et 300h correspondant à une performance initiale et en régime stabilisé.

15 tableau 3:

	A Mo/NiMo Al₂O₃ multimodale		B NiMo/NiMo Al₂O₃ multimodale		C NiMo/NiMo Al₂O₃ bimodale		catalyseur D NiMo/Al₂O₃ multimodale	
	50h	300h	50h	300h	50h	300h	50h	300h
% HDM	87	84	91	86	85	82	77	73
% HDA _s C ₇	91	83	92	84	88	78	79	68
% HDCCR	43	38	43	37	39	33	38	30

Les résultats montrent que les catalyseurs A, B et C selon l'invention permettent d'obtenir des performances en hydrotraitement, à la fois en régime initial et stabilisé, supérieures au catalyseur D non-conforme à l'invention.

- 5 On procède ensuite au changement de charge en injectant le résidu atmosphérique Boscan. Le test est réalisé de manière à maintenir constant le taux d'HDM autour de 80% poids. Pour cela on compense la désactivation du catalyseur par une augmentation progressive de la température. L'essai est interrompu lorsque la température atteint 420°C. Le tableau 4 compare les teneurs en métaux déposés pour les catalyseurs A, B, C (selon l'invention) et D (comparatif).

10

tableau 4

	A Mo/NiMo Al ₂ O ₃ multimodale	B NiMo/NiMo Al ₂ O ₃ multimodale	C NiMo/NiMo Al ₂ O ₃ bimodale	catalyseur D NiMo/Al ₂ O ₃ multimodale
Ni+V déposés (% de la masse du catalyseur neuf)	87	89	78	70

On constate que le taux de rétention en métaux (Ni + V) des catalyseurs selon l'invention est supérieur à celui du catalyseur non-conforme D.

15

Exemple 6 : Évaluation des performances catalytiques en lit bouillonnant.

Les performances des catalyseurs A, B et C sont comparées à l'issu d'un test pilote réalisé sur une unité équipée d'un réacteur à lit dit bouillonnant. Le catalyseur est ici maintenu en ébullition de manière permanente tout au long de l'essai. 1 litre de catalyseur est chargé puis un gazole de distillation sous vide (DSV) est alimenté dans le réacteur (composition du DSV donnée dans le tableau 5) alors que la température est graduellement portée à 343°C. La charge est alors injectée (résidu de distillation sous vide de type Safaniya) et la température ajustée à 410°C. La vitesse spatiale est fixée à 0,3 h⁻¹. Le débit d'hydrogène correspond à un ratio 600 l/l de charge et la pression totale est de 15 MPa. Les caractéristiques du DSV et de la charge sont résumées dans le tableau 5.

25

tableau 5

charge	DSV	RSV Safaniya	RA Boscan
Spec. Grav.	0,9414	1,0457	1,023
Soufre (%pds)	2,92	5,31	5,5
Azote (%pds)	1357	4600	5800
Viscosité (cSt)	13,77	5110	1380
Temp. viscosité (°C)	100	100	100
Viscosité (cSt)	38,64	285	120
Temp. viscosité (°C)	70	150	150

Carbone Conradson (%pds)		23,95	16,9
Asphaltène C7 (%pds)		14,5	14
Ni (ppm pds)	<2	52	125
V (ppm pds)	3,3	166	1290
D1160-PI	361	496	224
D1160-5% vol	416	536	335
D1160-10% vol	431	558	402
D1160-20% vol	452		474
D1160-30% vol	467		523
D1160-40% vol	479		566
D1160-50% vol	493		
D1160-60% vol	507		
D1160-70% vol	522		
D1160-80% vol	542		
D1160-90% vol	568		
D1160-95% vol	589		
D1160-PF°C	598	558	566

Comme dans le cas des tests en lit fixe, les conditions sont de type isotherme ce qui permet de suivre la désactivation du catalyseur au cours du temps. Le temps est ici exprimé en baril de charge / livre de catalyseur (bbl/lb) ce qui représente la quantité de charge cumulée passée sur le catalyseur rapportée à la masse de catalyseur.

Les performances catalytiques sont exprimées par:

Taux de conversion du résidu (%pds) = $100 \times [(\%pds \text{ de } 550^{\circ+})_{charge} - (\%pds \text{ de } 550^{\circ+})_{effluent}] / (\%pds \text{ de } 550^{\circ+})_{charge}$

HDM (%pds) = $100 \times [(ppm \text{ Ni+V})_{charge} - (ppm \text{ Ni+V})_{effluent}] / (ppm \text{ Ni+V})_{charge}$

Dans la deuxième partie du test, on substitue le RSV Safaniya par le RA Boscan pour l'évaluation de la rétention en métaux. La température est maintenue à 410°C et le test est interrompu lorsque l'HDM devient inférieure à 60% pds. La stabilité des effluents est évaluée au moyen de la méthode dite "P value" de Shell qui est effectuée sur la fraction 350°. Le tableau suivant compare les performances pour les trois catalyseurs à deux temps de travail.

15

20

tableau 6

Catalyseur	Conversion 550° ⁺ (% pds)	HDM (%pds)	Rétention en métaux (%pds)	P Value Shell
A Mo/NiMoAl ₂ O ₃ multimodale à 1.6 bbl/lb, RSV Safaniya	57	53	7,6	1,4
B NiMo/NiMoAl ₂ O ₃ multimodale à 1.6 bbl/lb, RSV Safaniya	59	55	7,5	1,4
C NiMo/NiMoAl ₂ O ₃ bimodale à 1.6 bbl/lb, RSV Safaniya	55	54	7,3	1,4
D NiMo Al ₂ O ₃ multimodale comparatif à 1.6 bbl/lb, RSV Safaniya	50	54	7	1,4
A Mo/NiMoAl ₂ O ₃ multimodale à 4 bbl/lb, RA Boscan	57	68	94	1,2
B NiMo/NiMoAl ₂ O ₃ multimodale à 4 bbl/lb, RA Boscan	56	66	95	1,3
C NiMo/NiMoAl ₂ O ₃ bimodale à 4 bbl/lb, RA Boscan	55	65	97	1,2
D NiMo Al ₂ O ₃ multimodale comparatif à 4 bbl/lb, RA Boscan	54	62	90	1,4

Les résultats montrent que les catalyseurs A, B et C selon l'invention permettent d'obtenir des performances en hydroconversion et en rétention des métaux, à la fois en régime initial et stabilisé, supérieures au catalyseur D non-conforme à l'invention.

5

La stabilité des effluents est également améliorée comme le montre les valeurs de P Value.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant un cœur poreux présentant une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente 5 à 60% du volume poreux total dudit cœur poreux et une couche périphérique présentant une distribution poreuse, déduite de la mesure de porosimétrie au mercure sur le cœur et le catalyseur, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente au moins 50% du volume poreux total de ladite couche périphérique.
2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel les métaux du groupe VIB de la classification périodique sont choisis parmi le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange.
3. Catalyseur selon la revendication 2 dans lequel le métal du groupe VIB est le molybdène.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit catalyseur comprend également au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt seul ou en mélange.
5. Catalyseur selon la revendication 4 dans lequel le métal du groupe VIII est le nickel.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit catalyseur selon la présente invention comprend au moins un métal du groupe VIB en association avec au moins un métal du groupe VIII.
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la teneur massique en métal du groupe VIB est avantageusement comprise entre 1 et 20% exprimé en % poids d'oxyde par rapport à la masse de catalyseur final, et la teneur massique en métal du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0 et 10% exprimé en % poids d'oxyde par rapport à la masse de catalyseur final.
8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le support du catalyseur est constitué d'au moins un oxyde réfractaire poreux choisi parmi la silice, l'alumine et le titane, seul ou en mélange.
9. Catalyseur selon la revendication 8 dans lequel le support dudit catalyseur est constitué d'alumine.
10. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel la couche périphérique du support du catalyseur présente une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000Å, représente au moins 60% du volume poreux total de ladite couche périphérique.
11. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ladite couche périphérique présente un volume poreux de mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,4 et 0,8 cm³/g.
12. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ladite couche périphérique présente une épaisseur comprise entre 10 à 1000 microns.
13. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le cœur poreux du support du catalyseur présente une distribution poreuse, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que le

volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å, représente 8 à 55% du volume poreux total dudit cœur poreux.

14. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel ledit cœur poreux présente une distribution poreuse multimodale mesurée par porosimétrie au mercure, telle que :

5 - le volume des pores ayant un diamètre inférieur à 100 Å représente 0 à 10 % du volume poreux total dudit cœur,

- le volume des pores ayant un diamètre compris entre 100 et 1000 Å représente 40 à 90% du volume poreux total dudit cœur,

10 - le volume des pores ayant un diamètre compris entre 1000 et 5000 Å représente 5 à 60% du volume poreux total dudit cœur,

- le volume des pores ayant un diamètre compris entre 5000 et 10 000 Å représente 5 à 50 % du volume poreux total dudit cœur,

- le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 10 000 Å représente 5 à 20% volume poreux total dudit cœur.

15 15. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel ledit cœur poreux présente une distribution poreuse bimodale, mesurée par porosimétrie au mercure, telle que :

- le volume des pores ayant un diamètre inférieur à 100 Å représente 40 à 60 % du VPT du volume poreux total dudit cœur,

20 - le volume des pores ayant un diamètre compris entre 100 et 1000 Å représente 10 à 20 % du volume poreux total dudit cœur,

- le volume des pores ayant un diamètre supérieur à 1000 Å représente 40 à 50 % du volume poreux total dudit cœur.

25 16. Procédé d'hydrotraitement d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 1% poids des composés présente un point d'ébullition supérieur à 500°C, mettant en œuvre, le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 15, ledit procédé opérant à une température comprise entre 320 et 480°C, sous une pression totale comprise environ entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,05 à 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et à un rapport volumique hydrogène gazeux sur charge liquide exprimé en normaux mètres cube, sera compris entre 100 et 5000 Nm³/Nm³.

30



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 764754
FR 1200844

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	US 4 495 308 A (GIBSON KIRK R [US]) 22 janvier 1985 (1985-01-22) * colonne 1, ligne 35-42 * * colonne 2, ligne 27-43 * * colonne 4, ligne 1-22 * -----	1-16	B01J35/10 B01J23/85 B01J23/883 C10G49/04
Y,D	US 4 465 789 A (LINDSLEY JOHN F [US]) 14 août 1984 (1984-08-14) * colonne 1, ligne 1-44 * * colonne 2, ligne 6-27,61-65 * * colonne 4, ligne 1-8 * -----	1-16	
Y	EP 0 159 705 A2 (NIPPON OIL CO LTD [JP]) 30 octobre 1985 (1985-10-30) * page 1, ligne 4-8 * * page 1, ligne 43 - page 2, ligne 5 * * page 7, ligne 5-20 * * page 8, ligne 7-18,32-35 * * page 11, ligne 20-32 * -----	1-16	
Y	EP 0 697 247 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 21 février 1996 (1996-02-21) * page 2, ligne 28-52 * * page 3, ligne 9-17 * * page 4, ligne 6-8 * * page 4, ligne 50 - page 5, ligne 37 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C10G
Y,D	EP 1 579 909 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 28 septembre 2005 (2005-09-28) * alinéas [0027] - [0036] * * revendications *	1-16	
Y,D	US 4 552 650 A (TOULHOAT HERVE [FR] ET AL) 12 novembre 1985 (1985-11-12) * page 1, ligne 32 - page 2, ligne 49 * * colonne 3, ligne 35-47 * * colonne 3, ligne 63 - colonne 4, ligne 8 * * revendications * -----	1-16	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 octobre 2012		Gosselin, Daniel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1200844 FA 764754**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22-10-2012

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4495308	A	22-01-1985	AUCUN	

US 4465789	A	14-08-1984	AUCUN	

EP 0159705	A2	30-10-1985	DE 3583523 D1	29-08-1991
			EP 0159705 A2	30-10-1985
			JP 1770989 C	30-06-1993
			JP 4062777 B	07-10-1992
			JP 60227833 A	13-11-1985
			US 4595667 A	17-06-1986

EP 0697247	A2	21-02-1996	AUCUN	

EP 1579909	A1	28-09-2005	CA 2500755 A1	23-09-2005
			DE 602005006037 T2	10-07-2008
			DK 1579909 T3	11-08-2008
			EP 1579909 A1	28-09-2005
			FR 2867988 A1	30-09-2005
			JP 5022570 B2	12-09-2012
			JP 2005270977 A	06-10-2005
			KR 20050094724 A	28-09-2005
			US 2005211603 A1	29-09-2005

US 4552650	A	12-11-1985	CA 1191829 A1	13-08-1985
			DE 3363265 D1	05-06-1986
			EP 0098764 A1	18-01-1984
			FR 2528721 A1	23-12-1983
			JP 1794834 C	28-10-1993
			JP 4071579 B	16-11-1992
			JP 59006946 A	14-01-1984
			MX 168247 B	13-05-1993
			US 4499203 A	12-02-1985
			US 4552650 A	12-11-1985
			ZA 8304429 A	28-03-1984
