Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2615210 A1 2008/06/21

(21) 2 615 210

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2007/12/19

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2008/06/21

(30) Priorité/Priority: 2006/12/21 (FR06/11.405)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 45/08* (2006.01), *B01J 32/00* (2006.01), *B01J 37/08* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(72) Inventeur/Inventor:
ROY-AUBERGER, MAGALIE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROCONVERSION EN SLURRY DE CHARGES HYDROCARBONEES LOURDES EN PRESENCE D'UNE PHASE ACTIVE DISPERSEE ET D'UN OXYDE A BASE D'ALUMINE

(54) Title: PROCESS FOR SLURRY HYDROCONVERSION OF HEAVY HYDROCARBON CHARGES IN THE PRESENCE OF A DISPERSED ACTIVE PHASE AND AN ALUMINA OXIDE

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un procédé de conversion de charges hydrocarbonées lourdes opérant en réacteur slurry en présence d'hydrogène et en présence d'une composition catalytique obtenue par: - injection d'un précurseur catalytique d'au moins un métal du groupe VIB et/ou VIII dans au moins une partie de la charge à traiter en l'absence de support oxyde, - traitement thermique à une température inférieure ou égale à 400°C, en présence d'H_2S pour former le catalyseur dispersé sulfuré, - mise en contact dudit catalyseur avec des particules d'oxyde d'alumine exemptes de silice, lesdites particules d'oxyde présentant une structure poreuse polymodale composée d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées radialement les unes vis à vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat, lesdites particules ayant une forme irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine, - introduction dans le réacteur de la composition catalytique obtenue.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

L'invention concerne un procédé de conversion de charges hydrocarbonées lourdes opérant en réacteur slurry en présence d'hydrogène et en présence d'une composition catalytique obtenue par:

- injection d'un précurseur catalytique d'au moins un métal du groupe VIB et/ou VIII dans au moins une partie de la charge à traiter en l'absence de support oxyde,
- traitement thermique à une température inférieure ou égale à 400°C, en présence d'H_2S pour former le catalyseur dispersé sulfuré,
- mise en contact dudit catalyseur avec des particules d'oxyde d'alumine exemptes de silice, lesdites particules d'oxyde présentant une structure poreuse polymodale composée d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées radialement les unes vis à vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat, lesdites particules ayant une forme irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine,
- introduction dans le réacteur de la composition catalytique obtenue.

PROCEDE D'HYDROCONVERSION EN SLURRY DE CHARGES HYDROCARBONEES LOURDES EN PRESENCE D'UNE PHASE DISPERSEE ET D'UN OXYDE A BASE D'ALUMINE

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de conversion de charges lourdes opérant en réacteur slurry.

ART ANTERIEUR

Le procédé en phase slurry utilisé pour l'hydroconversion des fractions lourdes d'hydrocarbures est un procédé connu de l'homme du métier et permet d'obtenir un hydroraffinage de charges lourdes en présence d'un précurseur catalytique soluble. Dans le brevet US 3,231,488 les inventeurs revendiquent que des métaux injectés sous une forme organométallique forment en présence d'hydrogène et/ou d'H_2S une phase catalytique finement dispersée permettant l'hydroraffinage du résidu après injection dans la charge. Cette phase catalytique est de taille très fine et traverse la zone réactionnelle avec le liquide. Dans le brevet US 4,244,839, C.L. Aldridge et R. Bearden décrivent une phase catalytique, notamment pour l'hydroconversion des résidus, préparée à partir d'un précurseur catalytique soluble dans l'huile et décomposable thermiquement , mis en contact avec une charge contenant du carbone conradson à haute température et en présence d'hydrogène et d'H_2S.

Les brevets US 4,376, 037 et US 4,389,301 (Chevron) décrivent la mise en contact d'une huile et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation dispersé et de particules poreuses ne contenant pas de composés hydrogénant et de préférence peu coûteuses. Le solide poreux est typiquement du catalyseur de FCC usé avec une taille de particules de 10 à 50 microns. Les particules sont préférentiellement maintenues dans un lit restreint plutôt que d'être entraînées avec la charge. Les auteurs mentionnent un effet de synergie entre le catalyseur dispersé et les particules poreuses qui permet la réduction des teneurs en métaux et en asphaltènes dans les effluents.

Dans les brevets US 4,937,218 et US 6,384,091 de la Société Intevep, il est présenté un procédé d'hydroconversion utilisant un catalyseur régénérable formé in situ (c'est à dire dans le réacteur slurry lui-même) comprenant une phase active et un support réfractaire. Selon ces brevets, l'avantage est de former un catalyseur régénérable. Dans la zone réactionnelle, le sel organométallique interagit avec le support réfractaire pour former un catalyseur supporté poreux présentant de bonnes activités en HDM (hydrodémétallisation), HDS (hydrodésulfuration) et HDN (hydrodéazotation).

La demanderesse a découvert que, de manière surprenante, l'addition d'un oxyde à base d'alumine de texture polymodale, de type bogue de châtaigne, composée d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, à un catalyseur dispersé et préalablement sulfuré, dans un procédé d'hydroconversion en slurry de charges hydrocarbonées lourdes contenant des métaux, permet d'obtenir des performances améliorées en termes de désasphaltage et de démétallisation mais aussi en terme de stabilité des effluents.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de conversion de charges hydrocarbonées lourdes opérant en réacteur slurry en présence d'hydrogène et en présence d'une composition catalytique obtenue par:

- injection d'un précurseur catalytique d'au moins un métal du groupe VIB et/ou VIII dans au moins une partie de la charge à traiter en l'absence de support oxyde,
- traitement thermique à une température inférieure ou égale à 400°C, en présence d'H_2S pour former le catalyseur dispersé sulfuré,
- mise en contact dudit catalyseur avec des particules d'oxyde d'alumine exemptes de silice, lesdites particules d'oxyde présentant une structure poreuse polymodale composée d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées radialement les unes vis à vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat, lesdites particules ayant une forme irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine,
- introduction dans le réacteur de la composition catalytique obtenue.

La mise en contact du catalyseur dispersé et sulfuré avec les dites particules d'oxyde d'alumine est, de préférence, réalisée par injection des particules d'oxyde dans la charge contenant le catalyseur dispersé sulfuré.

Dans un mode préféré de l'invention lesdites particules d' oxyde constituées essentiellement d'alumine sont obtenues par concassage de billes d'alumine et préparées selon un procédé incluant les étapes suivantes:

a) granulation à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, de façon à obtenir des agglomérats sous forme de billes;

b) mûrissement en atmosphère humide entre 60 et 100°C puis séchage desdites billes;

c) tamisage pour récupérer une fraction desdites billes;

d) concassage de ladite fraction;

e) calcination d'une partie au moins de ladite fraction concassée à une température comprise entre 250 et 900°C;

f) imprégnation acide et traitement hydrothermal à une température comprise entre 80 et 250°C;

g) séchage puis calcination à une température comprise entre 500 et 1100°C.

La réalisation de ces étapes selon cet ordre permet d'obtenir des particules d'oxyde présentant une résistance mécanique améliorée.

L'oxyde à base d'alumine ne contient pas de métaux catalytiques. De plus, il ne contient pas d'éléments tels que la silice (SiO_2), la silice-alumine, le dioxyde de titane (TiO_2), les zéolithes, les argiles, seuls ou en mélange. Ces éléments sont, en effet, susceptibles d'augmenter significativement l'acidité de surface dudit oxyde. Dans les conditions de réaction, cette acidité est rédhibitoire car elle génère un cokage important et un bouchage de la porosité de l'oxyde à base d'alumine qui ne peut plus jouer son rôle.

Par contre, l'oxyde à base d'alumine peut contenir des éléments ne générant pas d' acidité tels que les terres rares, les métaux alcalino-terreux ou bien encore le phosphore s'il est introduit à une teneur inférieure à 2% poids.

Selon l'invention, les particules d'oxyde d'alumine utilisées, obtenues par concassage, majoritairement sous forme irrégulière et non sphérique, présentent les caractéristiques suivantes :

- la perte au feu mesurée par calcination à 1000 °C est comprise entre environ 1 et 15% poids,
- une surface spécifique comprise entre 75 et 250 m^2/g,
- un volume poreux total (VPT) compris entre 0,5 et environ 2,0 cm^3/g.
- une distribution poreuse, déterminée par la technique de porosimétrie au Hg, caractérisée comme suit :

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100Å : entre 0 et 10

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : entre 40 et 80,

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000Å : entre 5 et 60, de préférence entre 8 et 35,
-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000Å : entre 3 et 50, de préférence entre 5 et 30,
-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000Å : entre 5 et 20.
De manière préférée, le pourcentage du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 1000Å est supérieur à 20% et le diamètre moyen des pores de diamètre supérieur à 1000Å est compris entre 4000 et 6000 Å.

Selon l'invention, la taille moyenne des particules d'oxyde est comprise entre 10 et 1000 microns, de préférence entre 100 et 800 microns.

La concentration en particules d'oxyde dans la charge lourde est comprise entre 0,1 et 20 % poids, de préférence entre 0,5 et 10 % poids.

Le précurseur catalytique injecté dans la composition catalytique contient au moins un métal ou un composé de métal catalytique du groupe VIB et/ou du groupe VIII (groupe 8,9, et 10 de la nouvelle notation de la table périodique des éléments), éventuellement au moins un élément dopant dans le groupe constitué par le phosphore, le bore et les halogènes.
Il peut être choisi parmi les composés organométalliques, solubles dans la charge hydrocarbonée, telles que les naphténates, les octoates, par exemple de molybdène ou de préférence, choisi parmi les composés solubles en phase aqueuse.
De manière préférée, le précurseur catalytique est un sel ou un acide, soluble en phase aqueuse , tel que l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, le nitrate de nickel, l'acétate de nickel.
Avantageusement, ce peut être également un composé mixte de type hétéropolyanion contenant à la fois le molybdène, le nickel et le phosphore ou à la fois le molydène, le cobalt et le phosphore. Ce peut être, par exemple mais de manière non limitative, un composé dont la structure répond à la formule $H_xPCo(Ni)Mo_{11}O_{40}^{(7-x)}$.
Selon un mode préféré de l'invention, le précurseur catalytique est soluble en phase aqueuse et est injecté avec au moins une partie de la charge sous forme d'émulsion en l'absence de particules d' oxyde.
Quelle que soit la forme du précurseur catalytique injecté dans au moins une partie de la charge, celui-ci est ensuite traité thermiquement à une température inférieure ou égale à

400°C, de préférence comprise entre 250 et 400 °C, en présence d'H_2S dissous dans la charge, de manière à favoriser la décomposition du précurseur catalytique en phase sulfure , qui est la phase active.

L'H_2S peut provenir par exemple de l'H_2S contenu dans l'hydrogène recyclé vers le réacteur slurry, de la décomposition thermique de molécules organo-soufrées présentes dans la charge.

La mise en contact des particules d'oxyde d'alumine est réalisée dans la charge, de préférence par injection, après la formation de la phase sulfure du métal catalytique.

De cette manière, le système catalytique est formé d'un catalyseur dispersé et d'un oxyde, chacun ayant un rôle propre et spécifique et les interactions entre l'oxyde et la phase catalytique sulfure ne sont pas favorisées. Ainsi, d'une part, la fine dispersion de la phase catalytique permet de favoriser l'hydrogénation et la conversion des grosses structures hydrocarbonées sans que l'accessibilité soit gênée par la présence d'un support, et d'autre part, l'oxyde peut jouer son rôle de piège à asphaltènes sans que l'accès à sa porosité soit en quelque façon modifié par le dépôt de la phase catalytique.

Les conditions favorables à l'hydroconversion en slurry sont en général les suivantes :

- pression totale comprise entre 1 et 50 MPa, préférentiellement 2-30 MPa,
- pression partielle d'hydrogène comprise entre 1 et 50 MPa, préférentiellement 2-30 MPa,
- température comprise entre 300 et 600°C, préférentiellement entre 350 et 500°C,
- temps de séjour des hydrocarbures liquides dans la zone réactionnelle entre 5 minutes et 20 heures, préférentiellement entre 1 h et 10 h.

Les charges lourdes traitées par le procédé de l'invention sont des charges hydrocarbonées lourdes telles que des distillats ou des résidus issus de la distillation du pétrole sous vide. Ce peut être également des charbons ou coke introduits en suspension dans des coupes pétrolières liquides.

Plus généralement, le procédé est particulièrement adapté au traitement de coupes pétrolières telles que les résidus atmosphériques obtenus par distillation atmosphérique en fond de colonne ou une fraction de ces résidus, ou les résidus issus de la distillation sous vide (fond de colonne). Ces coupes sont généralement caractérisées par une température d'ébullition supérieure à 540°C pour au moins 80% poids des composés de la charge ayant des points d'ébullition initiaux supérieurs à 300°C. Elles présentent généralement une

viscosité inférieure à 40000 cSt à 100°C, et de préférence inférieure à 20000 cST à 100°C, une teneur en métaux Ni+V supérieure à 1 ppm poids, une teneur en asphaltènes (précipités dans l'heptane) supérieure à 0,1 % poids.

Une fois formé, le catalyseur dispersé et les particules d'oxyde constituées essentiellement d'alumine forment la composition catalytique qui circule avec la phase hydrocarbure dans le réacteur et à sa sortie, à des concentrations comprises entre 10 et 1000 ppm poids par rapport à la charge lourde, de préférence entre 50 et 500 ppm poids pour le ou les métaux catalytiques (concentration exprimée en prenant en compte le métal ou les métaux élémentaire(s)), entre 0,1 et 20% poids, de préférence entre 0,5 et 10 % poids pour l'oxyde constitué essentiellement d'alumine, sans qu'aucune interaction entre les deux ne soit favorisée. Les concentrations en phase active et en oxyde dans la phase hydrocarbure sont identiques à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Dans un mode de réalisation, une partie des effluents convertis peut être recyclée en amont de l'unité opérant le procédé d'hydroconversion. Ces effluents recyclés contiennent une partie de la composition catalytique également recyclée.

Préparation de l'oxyde à base d'alumine

L'oxyde à base d'alumine présente une structure poreuse se composant d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes vis à vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat, ledit oxyde ayant une forme irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine, et préparé selon un procédé incluant les étapes suivantes:

a) granulation à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, de façon à obtenir des agglomérats sous forme de billes;
b) mûrissement en atmosphère humide entre 60 et 100°C puis séchage desdites billes;

c) tamisage pour récupérer une fraction desdites billes;

d) concassage de ladite fraction;

e) calcination d'une partie au moins de ladite fraction concassée à une température comprise entre 250 et 900°C;

f) imprégnation acide et traitement hydrothermal à une température comprise entre 80 et 250°C;

g) séchage puis calcination à une température comprise entre 500 et 1100°C.

Selon l'invention, la taille moyenne des particules d'oxyde est comprise entre 10 et 1000 microns, de préférence entre 100 et 800 microns.

a) La première étape, dite de granulation, vise à former des agglomérats sensiblement sphériques à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, selon le procédé tel que décrit dans FR 1 438 497. Ce procédé consiste à humecter à l'aide d'une solution aqueuse l'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, puis à l'agglomérer dans un granulateur ou drageoir. De manière préférée, un ou plusieurs agents porogènes sont ajoutés lors de la granulation. Les agents porogènes que l'on peut utiliser sont notamment la farine de bois, le charbon de bois, la cellulose, les amidons, la naphtaline et, d'une manière générale tous les composés organiques susceptibles d'être éliminés par calcination.

On entend par alumine de structure mal cristallisée, une alumine telle que l'analyse aux rayons X donne un diagramme ne présentant qu'une ou quelques raies diffuses correspondant aux phases cristallines des alumines de transition basse température et comportant essentiellement les phases khi, rho, êta, gamma, pseudogamma et leurs mélanges. L'alumine active mise en œuvre est généralement obtenue par déshydratation rapide des hydroxydes d'aluminium tels que la bayérite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite ou les oxyhydroxydes d'aluminium tels que la boehmite et la diaspore. Cette déshydratation peut être opérée dans n'importe quel appareillage approprié à l'aide d'un courant de gaz chaud. La température d'entrée des gaz dans l'appareillage varie généralement de 400 °C à 1200 °C environ et le temps de contact de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde avec les gaz chauds est généralement compris entre une fraction de seconde et 4 à 5 secondes.

La surface spécifique mesurée par la méthode BET de l'alumine active obtenue par déshydratation rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes varie généralement entre environ 50 et 400 m^2/g, le diamètre des particules est généralement compris entre 0,1 et 300 micromètres et de préférence entre 1 et 120 micromètres. La perte au feu mesurée par calcination à 1000 °C varie généralement entre 3 et 15 %, ce qui correspond à un rapport molaire H_2O/Al_2O_3 compris entre environ 0,17 et 0,85.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, on utilise de préférence une alumine active provenant de la déshydratation rapide de l'hydrate Bayer (hydrargillite) qui est l'hydroxyde d'aluminium industriel facilement accessible et très bon marché; une telle alumine active est bien connue de l'homme de l'art, son procédé de préparation a notamment été décrit dans FR 1 108 011.

L'alumine active mise en oeuvre peut être utilisée telle quelle ou après avoir été traitée de façon à ce que sa teneur en soude exprimée en Na_2O soit inférieure à 1000 ppm poids. L'alumine active mise en oeuvre peut avoir été broyée ou non.

b) On procède ensuite à un mûrissement des agglomérats sphériques obtenus en atmosphère humide à température peu élevée, de préférence comprise entre 60 et environ 100°C puis à un séchage généralement opéré entre 100 et 120°C.

c) A ce stade, les agglomérats sensiblement sous forme de billes ont une tenue mécanique suffisante pour être tamisés afin de sélectionner la plage granulométrique adaptée selon la granulométrie finale souhaitée. Ainsi, par exemple, pour obtenir un oxyde final dans la plage de taille 20 et 1000 microns, on tamisera et sélectionnera une fraction de billes dans la plage 1000-2000 microns .

d) Ensuite, la fraction de billes dans la plage de tailles sélectionnée est soumise à un concassage. Cette opération est réalisée dans tout type de concasseur connu de l'homme du métier et préférentiellement dans un broyeur à boulet. Elle a une durée comprise entre 5 et 60 minutes et de préférence entre 10 et 30 minutes.

A l'issue de l'étape de concassage, l'oxyde d'alumine se présente majoritairement sous la forme de fragments dont la forme est très irrégulière et non sphérique. Afin de mieux définir la forme obtenue, on peut préciser que les fragments peuvent se présenter sous la forme de billes cassées, sans toutefois avoir de faces de rupture très nettes, ou bien encore sous forme de solides dont la forme géométrique la plus voisine serait un polyèdre irrégulier ne présentant pas forcément de faces planes. Le terme "majoritairement" signifie que plus de 50% poids, et de préférence au moins 60% poids des agglomérats sphériques, ont effectivement subi une modification de leur forme lors du concassage, la partie complémentaire représentant les agglomérats sphériques étant restés intacts. En effet, il est bien connu que le concassage étant une opération rustique avec une faible efficacité, il est courant qu'une partie non négligeable des grains ne soit pas concassée.

e) Après le concassage, une partie au moins des fragments est calcinée à une température comprise entre environ 250°C et environ 900°C, de préférence entre 500 et 850°C. La partie qui n'est pas calcinée correspond en général aux fines "hors cotes". De manière préférée, on calcine toute la fraction concassée.

f) On procède ensuite à une imprégnation acide de l'oxyde suivie d'un traitement hydrothermal selon la méthode décrite dans US 4,552,650 qui peut être appliquée dans son ensemble pour le présent procédé, c'est à dire:

- On traite les agglomérats concassés dans un milieu aqueux comprenant un mélange d' au moins un acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine de l'oxyde, et au moins un composé apportant un anion capable de se combiner avec les ions aluminium en solution, ce dernier composé étant un individu chimique distinct de l'acide précité,
- On soumet simultanément ou subséquemment les agglomérats concassés ainsi traités à un traitement hydrothermal (ou autoclavage).

On entend par acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine de l'oxyde, tout acide qui, mis en contact avec les agglomérats d'alumine active définis ci-dessus, réalise la mise en solution d'au moins une partie des ions aluminium. L'acide dissout au moins 0,5% et au plus 15% en poids de l'alumine des agglomérats. Sa concentration dans le milieu aqueux de traitement est inférieure à 20% en poids et de préférence comprise entre 1% et 15%.

On utilise de préférence les acides forts tels que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique ou des acides faibles comme l'acide acétique, mis en oeuvre à une concentration telle que leur solution aqueuse présente un pH inférieur à environ 4.

On entend par composé apportant un anion capable de se combiner avec les ions aluminium en solution, tout composé capable de libérer en solution un anion A(-n) susceptible de former avec les cations Al(3+) des produits dans lesquels le rapport atomique n(A/Al) est inférieur ou égal à 3.

Un cas particulier de ces composés peut être illustré par les sels basiques de formule générale $Al_2(OH)_xA_y$ dans laquelle $0 < x < 6$; $ny < 6$; n représente le nombre de charges de l'anion A.

La concentration de ce composé dans le milieu aqueux de traitement est inférieure à 50% en poids et de préférence comprise entre 3% et 30%.

On utilise de préférence les composés capables de libérer en solution les anions choisis parmi le groupe constitué par les anions nitrate, chlorure, sulfate, perchlorate, chloroacétate, dichloracétate, trichloracétate, bromoacétate, dibromacétate, et les anions de formule générale RCOO(-), dans laquelle R représente un radical pris dans le groupe comprenant H, CH_3, C_2H_5, CH_3CH_2, $(CH_3)_2CH$.

Les composés capables de libérer en solution l'anion A(-n) peuvent opérer cette libération, soit directement, par exemple par dissociation, soit indirectement, par exemple par hydrolyse. Les composés peuvent notamment être choisis parmi le groupe comportant: les acides minéraux ou organiques, les anhydrides, les sels organiques ou minéraux, les esters. Parmi les sels minéraux, on peut citer les sels alcalins ou alcalino-terreux solubles en milieu aqueux, comme ceux de sodium, de potassium, de magnésium ou de calcium, les sels d'ammonium, les sels d'aluminium, les sels de terres rares.

Ce premier traitement peut être effectué soit par imprégnation à sec des agglomérats, soit par immersion des agglomérats dans la solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend mise en contact des agglomérats d'alumine avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total des agglomérats traités.

Selon un mode particulièrement préféré de mise en oeuvre, on utilise comme milieu aqueux des mélanges d'acide nitrique et acétique ou d'acide nitrique et formique.

Le traitement hydrothermal est opéré à une température comprise entre environ 80 et environ 250 °C, pendant une période de temps comprise entre environ 5 minutes et environ 36 heures.

Ce traitement hydrothermal n'entraîne aucune perte d'alumine.

On opère de préférence à une température comprise entre 120 et 220 °C pendant une période de temps comprise entre 15 minutes et 18 heures.

Ce traitement constitue un traitement hydrothermal des agglomérats d'alumine active qui réalise la transformation d'au moins une partie de celle-ci en boehmite. Ce traitement hydrothermal (autoclavage) peut être réalisé soit sous pression de vapeur saturante, soit sous une pression partielle de vapeur d'eau au moins égale à 70% de la pression de vapeur saturante correspondant à la température de traitement.

L'association d'un acide qui permet la dissolution d'au moins une partie de l'alumine et d'un anion qui permet la formation des produits décrits ci-dessus lors du traitement hydrothermal entraîne l'obtention d'une boehmite particulière, précurseur des plaquettes

aciculaires de l'oxyde, dont la croissance procède radialement à partir de germes de cristallisation.

De plus, la concentration de l'acide et du composé dans le mélange de traitement et les conditions de traitement hydrothermal mises en oeuvre sont telles qu'il n'y a pas de perte d'alumine. L'augmentation de la porosité à la suite du traitement est donc due à une expansion des agglomérats au cours du traitement et non à une perte d'alumine.

g) Enfin, les agglomérats concassés sont ensuite éventuellement séchés à une température généralement comprise entre environ 100 et 200 °C pendant une période suffisante pour enlever l'eau qui n'est pas chimiquement liée. Les agglomérats sont ensuite soumis à une activation thermique à une température comprise entre environ 500 °C et environ 1100 °C pendant une période comprise entre environ 15 minutes et 24 heures.

L'oxyde d'alumine active obtenu, majoritairement sous forme irrégulière et non sphérique, présente généralement les caractéristiques suivantes : la perte au feu mesurée par calcination à 1000 °C est comprise entre environ 1 et environ 15 % poids, la surface spécifique est comprise entre environ 80 et environ 300 m^2/g, leur volume poreux total est compris entre environ 0,45 et environ 1,5 cm^3/g.

Les agglomérats concassés d'alumine active résultants présentent par ailleurs de manière préférée les caractéristiques suivantes :

-Une surface spécifique comprise entre 75 et 250 m^2/g,

-Une densité de remplissage tassé comprise entre environ 0,25 et 0,65 g/cm^3,

-Un volume poreux total (VPT) compris entre 0,5 et environ 2,0 cm^3/g.

-Une distribution poreuse, déterminée par la technique de porosimétrie au Hg, caractérisée de préférence comme suit :

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100Å : entre 0 et 10

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : entre 40 et 80

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000Å : entre 5 et 60, de préférence entre 8 et 35,

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000Å : entre 3 et 50, de préférence entre 5 et 30,

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000Å : entre 5 et 20.

Le procédé précité de préparation de l'oxyde d'alumine permet notamment d'ajuster la répartition des volumes poreux suivant la taille des pores. Il permet notamment d'augmenter la proportion des pores compris entre 100 et 1000Å, de réduire la proportion des pores inférieurs à 100 Å et de diminuer la proportion des pores supérieurs à 5000Å en modifiant peu la proportion des pores compris entre 1000 et 5000Å.
De manière préférée, le pourcentage du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 1000Å est supérieur à 20% et le diamètre moyen des pores de diamètre supérieur à 1000Å est compris entre 4000 et 6000Å.

Exemple 1 : Préparation d'agglomérats d'alumine, oxyde A (conformes)

La matière première est de l'alumine obtenue par décomposition très rapide de l'hydrargillite dans un courant d'air chaud (T = 1000°C). Le produit obtenu est constitué d'un mélange d'alumines de transition : alumines (khi) et (rho). La surface spécifique de ce produit est de 300 m^2/g et la perte au feu (PAF) de 5 %.

L'alumine se présente (après broyage) sous forme d'une poudre dont le diamètre moyen des particules est de 7 micromètres.

Cette alumine est mélangée avec de la farine de bois comme porogène (15% en poids), puis mise en forme dans un granulateur ou drageoir pendant un temps adapté à la granulométrie désirée. Les agglomérats obtenus sont soumis à une étape de mûrissement par passage de vapeur d'eau à 100°C pendant 24 heures puis séchés. Ils sont ensuite tamisés puis concassés et enfin calcinés.
Ces billes sont ensuite imprégnées à sec par une solution contenant par exemple un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique en phase aqueuse dans un tonneau imprégnateur. Une fois imprégnées, elles sont introduites dans un autoclave pendant 2 heures environ, à une température de 210 °C sous une pression de 20,5 bars.

En sortie d'autoclave, on obtient des agglomérats concassés d'alumine selon l'invention qui sont séchés pendant 4 heures à 100°C et calcinés pendant 2 heures à 650°C.
Les agglomérats ont une taille comprise entre 200 et 500 microns. Leur volume poreux est égal à 0.95 cm^3/g. La surface spécifique de l'oxyde est de 130 m^2/g.

La distribution poreuse, déterminée par la technique de porosimétrie au Hg (toutes les mesures au Hg de ce texte sont réalisées selon la norme 4284-92 avec un angle de mouillage de 140°), est caractérisée comme suit :

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100Å : 0,2

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : 75

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000Å : 12,5

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000Å : 6

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000Å : 6,5 %

Le pourcentage du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 1000Å est de 25% et le diamètre moyen des pores supérieures à 1000Å est égal à 5000A.

Exemple 2 : Préparation de concassés d'oxyde d'alumine , oxyde B (non conformes)

La matière première est une matrice composée de boehmite ou gel d'alumine commercialisée sous le nom de Versal 250 par la société La Roche. Ce gel a été mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 52,7 % (1 % poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 20 minutes dans un malaxeur à bras en Z (Aoustin MX2). La pâte a été ensuite mélangée avec une solution aqueuse contenant de l'ammoniaque à 20,3 % (40 % mol d'ammoniaque par mole d'acide) pendant 5 minutes dans le même malaxeur. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre inférieur ou égal à 1,0 mm sur une extrudeuse piston (Retma). Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C puis calcinés à 750°C pendant deux heures sous un débit d'air humide contenant 200 g d'eau / kg d'air sec et enfin concassés de manière à obtenir une granulométrie des fragments comprise entre 200 et 500 microns.

Cet oxyde d'alumine a par ailleurs une surface spécifique de 190 m^2/g, un volume poreux total de 0,95 ~~cc~~cm^3/g, une distribution poreuse bimodale La distribution poreuse, déterminée par la technique de porosimétrie au Hg, est caractérisée comme suit :

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100Å : 5

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : 75

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000Å : 12

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000Å : 6

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000Å : 2

Le pourcentage du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 1000Å est de 15% et le diamètre moyen des pores de taille supérieure à 1000Å est égal à 3000Å.

Cet oxyde d'alumine ne présente pas de structure poreuse de type bogue de châtaigne.

Exemple 3 : Comparaison des performances en hydroconversion de résidus en mode slurry , dans un réacteur batch

Les performances en hydroconversion de résidu en mode slurry, en considérant l'ajout de l'oxyde d'alumine A (conforme) ou B (non conforme) ont été comparées dans un réacteur batch.

L'octoate de molybdène a été utilisé comme précurseur catalytique. Il est mélangé à la charge à raison de 300 ppm de Mo.

La charge utilisée est un résidu atmosphérique (RA) Zuata , riche en métaux dont les caractéristiques sont les suivantes :

Charge	RA ZUATA
Spec. grav.	1,045
Soufre (% poids)	4,35
Azote (ppm pds)	9000
Viscosité (cSt)	900
Temp. viscosité (°C)	125
C. Conradson (% poids)	19,95
Asphalt. C7 (% poids)	13
Ni (ppm pds)	134
V (ppm pds)	660
DS : PI °C	295
DS: 5 % vol. °C	375
DS: 10 % vol. °C	419,5
DS : 30 % vol. °C	540
DS : 48 % vol. °C	613,5
D1160 : 60 % vol. °C	-

Les conditions de l'hydroconversion dans le réacteur batch sont les suivantes :

- température: 410°C

- pression H_2:150 bar
- temps de séjour: 1h30

Pour l'expérience 1 selon l'invention, le test en autoclave est réalisé en deux étapes :

- étape de transformation du précurseur catalytique en phase sulfure, en l'absence de l'oxyde d'alumine : l'octoate de molybdène est mélangé à la charge RA en présence de DMDS (diméthyldisulfure), sous une pression d'hydrogène de 100 bar. L'ensemble est chauffé à 350°C pendant une heure: cette température permet la décomposition du DMDS qui génère ainsi une pression partielle d'H_2S sans que les réactions thermiques de conversion soient mises en jeu. Cette étape permet la sulfuration du molybdène et la formation de MoS_2 dispersé dans la charge.
- Ensuite, le réacteur est refroidi jusqu'à une température inférieure à 100°C, l' H_2 et l'H_2S sont strippés à l'azote, le réacteur peut être ouvert tout en maintenant l'agitation et l'oxyde A est ajouté à raison de 2% poids par rapport à la charge.

Puis, l'étape d'hydroconversion est démarrée dans les conditions définies ci-dessus: température: 410°C, pression partielle d'H_2: 150 bar, temps de séjour: 1h30.

Dans l' expérience 2, l'octoate de Mo et l'oxyde B sont ajoutés à la charge contenant 300 ppm de Mo à raison de 2% poids et l'ensemble est placé directement dans les conditions de l'hydroconversion, identiques à celles de l'expérience 1: 410°C, 150 bar de pression d'hydrogène, temps de séjour: 1h30. La sulfuration est réalisée dans le réacteur (in situ) sous l'effet des conditions opératoires mises en oeuvre pour l'hydroconversion.

Dans l'expérience 3 (comparatif), aucun oxyde n'est ajouté, mais l'expérience est réalisée en deux étapes (sulfuration et hydroconversion) comme pour l'expérience 1.

A la fin du test, la phase solide est séparée de la phase liquide par filtration à chaud, les analyses de métaux et asphaltènes sont réalisées sur le filtrat pour déterminer les % HDM (hydrodémétallation) et HDAsph (Hydrodésasphaltage).

Expérience	Catalyseur/oxyde	Conv (%pds)	HDM (%pds)	HDAsph
1 (conforme)	octoate de Mo/ oxyde A	52	80	62
2 (non conforme)	octoate de Mo/ oxyde B	50	75	59
3 (non conforme)	octoate de Mo/ -	51	73	58

L'addition de l'oxyde A dans le milieu réactionnel permet d'augmenter de façon significative les performances HDM et HDAsph.

REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion de charges lourdes opérant en réacteur slurry en présence d'hydrogène et en présence d'une composition catalytique obtenue par:

- injection d'un précurseur catalytique d'au moins un métal du groupe VIB et/ou VIII dans au moins une partie de la charge à traiter en l'absence de support oxyde,
- traitement thermique à une température inférieure ou égale à 400°C, en présence d'H_2S pour former dans la charge le catalyseur dispersé sulfuré,
- mise en contact dudit catalyseur avec des particules d'oxyde d'alumine exemptes de silice, de silice-alumine, de dioxyde de titane (TiO_2), de zéolithe, d' argile, seuls ou en mélange, lesdites particules d'oxyde présentant une structure poreuse polymodale composée d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées radialement les unes vis à vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat, lesdites particules ayant une forme irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine,
- introduction dans le réacteur de la composition catalytique obtenue.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les particules d'oxyde présentent les caractéristiques suivantes:
   - une perte au feu mesurée par calcination à 1000°C comprise entre environ 1 et 15 % poids,
   - une surface spécifique mesurée par la méthode BET comprise entre 75 et 250 m^2/g,
   - un volume poreux total mesuré par porosimétrie au Hg compris entre environ 0,5 et 2,0 cm^3/g,
   - une distribution poreuse, déterminée par la technique de porosimétrie au Hg telle que:
     - % du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100 Å: entre 0 et 10,
     - % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000 Å: entre 40 et 80,

- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000 Å: entre 5 et 60,
- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000 Å: entre 3 et 50,
- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000 Å: entre 5 et 20.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le pourcentage du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 1000 Å est supérieur à 20% et le diamètre moyen des pores de diamètre supérieur à 1000 Å est compris entre 4000 et 6000 Å.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit précurseur catalytique est un composé organométallique soluble dans la charge hydrocarbonée.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel ledit précurseur catalytique est un composé soluble en phase aqueuse.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ledit précurseur catalytique est un sel ou un acide.
7. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ledit précurseur catalytique est un un composé mixte de type hétéropolyanion contenant à la fois le molybdène, le nickel et le phosphore ou à la fois le molybdène, le cobalt et le phosphore.
8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit précurseur catalytique est choisi parmi l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, le nitrate de nickel, l'acétate de nickel.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur dispersé est présent dans la charge lourde à une concentration (exprimée par rapport au métal ou métaux élémentaire(s)) comprise entre 10 et 1000 ppm.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les particules d'oxyde sont obtenues par concassage de billes d'alumine et préparées selon les étapes suivantes:
    a) granulation à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, de façon à obtenir des agglomérats sous forme de billes,
    b) mûrissement en atrmosphère humide entre 60 et 100°C puis séchage desdites billes,
    c) tamisage pour récupérer une fraction desdites billes,
    d) concassage de ladite fraction,

e) calcination d'une partie au moins de ladite fraction concassée à une température comprise entre 250 et 900°C,

f) imprégnation acide et traitement hydrothermal à une température comprise entre 80 et 250°C,

g) séchage puis calcination à une température comprise entre 500 et 1100°C.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la taille moyenne des particules d'oxyde est comprise entre 10 et 1000 microns.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la taille moyenne des particules d'oxyde est comprise entre 100 et 800 microns.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite mise en contact est réalisée par injection des particules d'oxyde d'alumine avec le catalyseur dispersé et sulfuré.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la concentration en particules d'oxyde dans la charge lourde est comprise entre 0,1 et 20% poids.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la concentration en particules d'oxyde dans la charge lourde est comprise entre 0,5 et 10% poids.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, pour lequel le réacteur slurry est alimenté par une charge pour laquelle la température d'ébullition est supérieure à 540°C pour au moins 80% poids des composés de la charge ayant des points d'ébullition initiaux supérieurs à 300°C, et opère dans les conditions suivantes:

- pression totale comprise entre 1 et 50 MPa,
- pression partielle d'hydrogène comprise entre 1 et 50 MPa,
- température comprise entre 300 et 600°C,
- temps de séjour des hydrocarbures dans la zone réactionnelle compris entre 5 minutes et 20 heures.