

⑤④ PROCÉDE D'HYDROGENATION DES AROMATIQUES METTANT EN ŒUVRE UN CATALYSEUR OBTENU PAR IMPREGNATION COMPRENANT UN SUPPORT SPECIFIQUE.

②② Date de dépôt : 13.07.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 18.01.19 Bulletin 19/03.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 17.01.20 Bulletin 20/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : BOUALLEG MALIKA et DUBREUIL
ANNE-CLAIRE.

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

⑦④ Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.



PROCEDE D'HYDROGENATION DES AROMATIQUES METTANT EN ŒUVRE UN CATALYSEUR OBTENU PAR IMPREGNATION COMPRENANT UN SUPPORT SPECIFIQUE

Domaine technique

5 L'invention a pour objet un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou
polyaromatique contenu dans une charge hydrocarbonée permettant la transformation des
composés aromatiques de coupes pétrolières ou pétrochimiques par conversion des noyaux
aromatiques en noyaux naphténiques, en présence d'un catalyseur à base de nickel
supporté sur un support en alumine présentant une porosité très connectée, c'est-à-dire
10 présentant un nombre de pores adjacents très important.

Etat de la technique

Les catalyseurs d'hydrogénation de composés aromatiques sont généralement à base de
métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments tel que le nickel. Le métal
se présente sous la forme de particules métalliques nanométriques déposées sur un support
15 qui peut être un oxyde réfractaire. La teneur en métal du groupe VIII, la présence éventuelle
d'un deuxième élément métallique, la taille des particules de métal et la répartition de la
phase active dans le support ainsi que la nature et distribution poreuse du support sont des
paramètres qui ont une importance sur les performances des catalyseurs.

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

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

En ce qui concerne les limitations diffusionnelles internes, il est important que la distribution
poreuse des macropores et mésopores soit adaptée à la réaction souhaitée afin d'assurer la
30 diffusion des réactifs dans la porosité du support vers les sites actifs ainsi que la diffusion
des produits formés vers l'extérieur.

De nombreux développements portent ainsi sur l'optimisation de la distribution poreuse du
catalyseur par l'optimisation du support du catalyseur.

- Le document WO2011/080515 décrit un catalyseur d'hydrogénation à base de nickel supporté sur alumine ayant une teneur en nickel supérieure à 35% poids, ledit catalyseur ayant une grande dispersion du nickel (0) sur la surface d'une alumine à porosité très ouverte et à surface spécifique élevée. La distribution poreuse du support est bimodale : au moins 30 % du volume poreux total (appelé aussi VPT dans la description) est constitué par des pores ayant un diamètre compris entre 5 et 20 nm, et au moins 20 % du volume poreux total est constitué de pores ayant un diamètre compris entre 100 et 700 nm avec un volume poreux total du support d'au moins 1,0 mL/g. La surface de nickel doit être supérieure ou égale à 110 m² par gramme de nickel.
- 10 Le document US 6 673 743 décrit un catalyseur à base d'alumine ayant une teneur en nickel entre 5 et 75 % poids par rapport au poids total du catalyseur avec une surface de nickel supérieure à 80 m² par gramme de nickel et un diamètre médian supérieure à 10 nm, ledit catalyseur étant sous forme de particules ayant une diamètre entre 1 et 20 µm, c'est-à-dire sous forme de poudre.
- 15 Le document US 5 478 791 décrit un catalyseur à base d'alumine ayant une teneur en nickel entre 10 et 60 % poids par rapport au poids total du catalyseur, les particules de nickel ayant un diamètre compris entre 15 et 50 nm. Le volume total du catalyseur est compris entre 0,3 et 0,75 g/L et entre 15 et 75 % du volume poreux total se trouve dans des pores ayant un diamètre supérieur à 100 nm. Le catalyseur présente aussi des micropores.
- 20 Enfin, le document US 4 920 089 décrit un catalyseur à base d'alumine ayant une teneur en nickel comprise entre 5 et 40 % poids par rapport au poids total du catalyseur avec une surface de nickel comprise entre 80 et 300 m² par gramme de nickel. L'alumine présente un diffractogramme DRX particulier. La distribution de pores du catalyseur est comprise entre 3,5 et 30 nm, et de préférence comprise entre 4 et 20 nm.
- 25 Dans ce contexte, un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé d'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques en présence d'un catalyseur comprenant une phase active de nickel déposé sur un support optimisé en terme de distribution poreuse, permettant l'obtention de performances en hydrogénation en terme d'activité au moins aussi bonnes, voire meilleures, que les procédés connus de l'art
- 30 antérieur.

La demanderesse a découvert qu'un catalyseur préparé par imprégnation d'une phase active de nickel sur une alumine résultante de la calcination d'un gel d'alumine particulier préparé selon le procédé de préparation décrit ci-après, permet l'obtention d'un catalyseur qui

présente une distribution poreuse particulièrement adaptées aux réactions d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans une charge hydrocarbonée.

En effet, les propriétés texturales particulières du support en alumine du catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention, à savoir un support présentant une porosité très connectée, i.e. présentant un nombre de pores adjacents très important, représentent un avantage important pour la diffusion des molécules de la charge à traiter lors de la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective. Par ailleurs, la connectivité et la réactivité particulières du support utilisé dans le catalyseur, dues à la dispersibilité particulière du gel d'alumine utilisé pour la préparation du support, permet une meilleure réparation de la phase active au sein du support, et donc permet d'obtenir un catalyseur présentant des performances accrues en terme d'activité.

Un des avantages de la présente invention réside dans la mise en œuvre, dans un procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques, d'un catalyseur comprenant une alumine préparée selon un procédé bien spécifique, à partir d'un gel d'alumine très dispersible, lui-même obtenu selon un procédé de préparation bien spécifique permettant la mise en forme dudit gel. Le gel d'alumine, à l'origine de l'alumine utilisée comme support du catalyseur est préparé à partir d'une étape de précipitation dans laquelle au moins 40% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue dudit procédé de préparation du gel, sont formés dès la première étape de précipitation. Ce procédé de préparation est réalisé grâce à la mise en œuvre d'une étape de traitement hydrothermal et en particulier une étape de murissement permettant l'obtention d'un support présentant une filtrabilité améliorée, et facilitant sa mise en forme.

Objets de l'invention

Un premier objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, en présence d'un catalyseur comprenant une phase active comprenant du nickel, ladite phase active ne comprenant pas de métal du groupe VIB, et un support comprenant une alumine mésoporeuse amorphe présentant une connectivité (Z) supérieure à 2,7, la connectivité étant déterminée à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.

De préférence, la teneur en nickel dudit catalyseur est comprise entre 5 et 65 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

Avantageusement, ledit support d'alumine présente une connectivité (Z) comprise entre 2,7 et 10.

5 De préférence, le support présente un volume mésoporeux supérieur ou égal à 0,40 mL/g.

Avantageusement, le support présente des mésopores ayant un diamètre médian mésoporeux compris entre 8 et 25 nm.

De manière particulièrement préférée, le support présente la distribution poreuse suivante :

- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 2 et 6 nm, est compris entre 1 et 25 % du volume poreux total;
- le pourcentage de volume compris dans les pores de tailles supérieure à 6 nm et inférieure à 15 nm représente entre 40 et 95 % du volume poreux total ;
- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 15 et 50 nm représente 0 à 50 % du volume poreux total ; et
- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 50 et 7000 nm qui correspond au volume macroporeux représente 0 à 20 % du volume poreux total.

Avantageusement, le support ne présente pas de micropores.

De préférence, la taille des particules de nickel dans le catalyseur est inférieure à 20 nm.

20 Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation selon l'invention est préparé par au moins les étapes suivantes :

- a) au moins une étape de précipitation d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de ladite première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite première étape de précipitation opérant à

une température comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,

b) une étape de traitement thermique de la suspension chauffée à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,

c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu,

d) une étape de séchage du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) pour obtenir une poudre,

e) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) pour obtenir le matériau cru,

f) une étape de traitement thermique du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau, pour obtenir un support oxyde poreux aluminique calciné,

g) une étape d'imprégnation dudit support avec une solution comprenant le ou les sel(s) du ou des précurseur(s) de la phase active à base de nickel,

h) une étape de séchage du support imprégné à une température inférieure à 250°C, de manière à obtenir un catalyseur séché.

Dans un mode de réalisation selon l'invention dans lequel dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de la première étape a) de précipitation est inférieur à 100%, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation a') après la première étape de précipitation a).

De préférence, la teneur en soufre du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape b) est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total du gel d'alumine, et la teneur en sodium dudit gel d'alumine est comprise entre 0,001% et 2 % poids par rapport au poids total dudit gel d'alumine.

Avantageusement, on effectue au moins une étape i) de traitement thermique du catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape h) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau.

Avantageusement, on effectue au moins une étape de traitement réducteur j) en présence d'un gaz réducteur après les étapes h) ou i) de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique.

Selon un mode préféré du procédé d'hydrogénation selon l'invention, on réalise une hydrogénation du benzène à une température comprise entre 30 et 250°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹.

Selon un mode préféré du procédé d'hydrogénation selon l'invention, ladite charge d'hydrocarbures est un reformat issu de reformage catalytique.

Description détaillée de l'invention

5 1. Définitions

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

10 La connectivité est une grandeur relative mesurée selon la procédure décrite dans la publication de Seaton (Liu H., Zhang L., Seaton N.A., Chemical Engineering Science, 47, 17-18, pp.4393-4404, 1992). Il s'agit d'une simulation Monte-Carlo à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Ces paramètres de connectivité sont basés sur la théorie de la percolation. La connectivité est reliée aux nombres de pores adjacents et représente un
15 avantage pour la diffusion lors des réactions catalytiques des molécules à traiter.

Dans toute la suite du texte, l'indice de dispersibilité est défini comme le poids de gel d'alumine peptisée que l'on peut disperser par centrifugation dans un tube en polypropylène à 3600 G pendant 10 minutes. La dispersibilité est mesurée en dispersant 10% de boehmite ou gel d'alumine dans une suspension d'eau contenant également 10% d'acide nitrique par
20 rapport à la masse de boehmite. Puis, on centrifuge la suspension à 3600 G pendant 10 minutes. Les sédiments recueillis sont séchés à 100°C pendant 16 heures puis pesés. On obtient le taux de dispersibilité, noté ID par le calcul suivant : $ID (\%) = 100\% - \text{Masse de sédiments séchés } (\%)$.

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

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

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

On entend par volume poreux total du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon
30 la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de

l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », pages 1050-1055, écrit par Jean Charpin et Bernard Rasneur.

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

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

Le volume macroporeux du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 0,2 MPa et 30 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent supérieur à 50 nm.

Le volume mésoporeux du catalyseur ou du support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention est défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 30 MPa et 400 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent compris entre 2 et 50 nm.

Le volume des micropores est mesuré par porosimétrie à l'azote. L'analyse quantitative de la microporosité est effectuée à partir de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans l'ouvrage « Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999.

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

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

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

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

2. Description

Procédé d'hydrogénation des aromatiques

La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C. Ladite charge d'hydrocarbures contenant au moins un composé aromatique ou polyaromatique peut être choisi parmi les coupes pétrolières ou pétrochimiques suivantes : le reformat du reformage catalytique, le kérosène, le gazole léger, le gazole lourd, les distillats de craquage, tels que l'huile de recyclage de FCC, le gazole d'unité de cokéfaction, les distillats d'hydrocraquage.

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

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

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou

descendant, de la charge d'hydrocarbures et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation des aromatiques, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des aromatiques selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs ou dans un réacteur de type slurry. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

L'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. D'une manière générale, l'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques s'effectue à une température comprise entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 325°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 10 h⁻¹, d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés aromatiques ou polyaromatiques et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C.

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

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

Selon une variante particulière du procédé selon l'invention, on réalise un procédé d'hydrogénation du benzène d'une charge d'hydrocarbures, tel que le reformat issu d'une unité de reformage catalytique. La teneur en benzène dans ladite charge d'hydrocarbures est généralement comprise entre 0,1 et 40% poids, de préférence entre 0,5 et 35% poids, et

de manière particulièrement préférée entre 2 et 30% poids, le pourcentage en poids étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures.

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

- 5 L'hydrogénation du benzène contenu dans la charge d'hydrocarbures peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. Lorsqu'elle est réalisée en phase liquide, un solvant peut être présent, tel que le cyclohexane, l'heptane, l'octane. D'une manière générale, l'hydrogénation du benzène s'effectue à une température comprise entre 30 et 250°C, de préférence entre 50 et 200°C, et de manière plus préférée entre 80 et 180°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,5 et 4 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, de préférence entre 0,5 et 10 h⁻¹.

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

Caractéristiques du support

- 20 Le support du catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention comprend une alumine mésoporeuse amorphe présentant une connectivité (Z) supérieure à 2,7, de préférence comprise entre 2,7 et 10, de manière préférée comprise entre 2,8 et 10, de manière très préférée comprise entre 3 et 9, de manière plus préférée comprise entre 3 et 8, et de manière encore plus préférée comprise entre 3 et 7. De préférence, le support du catalyseur est constitué d'une alumine tel que décrit ci-avant.

- 25 L'alumine utilisée comme support dans le catalyseur utilisé selon le procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention est une alumine mésoporeuse à mésoporosité contrôlée présentant une bonne stabilité thermique et chimique, ayant une distribution en taille des mésopores centrée, uniforme et contrôlée.

- 30 Ladite alumine présente une surface spécifique et une distribution poreuse calibrées et adaptées à son utilisation dans un procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention.

- 35 De manière préférée, l'alumine présente dans ledit support est une alumine de transition telle qu'une alumine gamma, delta, thêta, chi, rho ou éta, seule ou en mélange. De manière plus préférée, l'alumine est une alumine de transition gamma, delta ou thêta, seule ou en mélange.

Les caractéristiques du support suivantes correspondent aux caractéristiques du support utilisé pour la préparation du catalyseur avant imprégnation de la phase active.

Le support utilisé pour la préparation du catalyseur présente un volume poreux total supérieur ou égal à 0,42 mL/g, de préférence compris entre 0,45 et 2,1 mL/g, et de manière
5 particulièrement préférée compris entre 0,48 et 1,5 mL/g.

Le support utilisé pour la préparation du catalyseur présente avantageusement un volume macroporeux inférieur ou égal à 20 % du volume poreux total du support, de préférence inférieur ou égal à 10 % du volume poreux total du support, plus préférentiellement inférieur ou égal à 5 % du volume poreux total du support, et de manière encore plus préférée
10 inférieur ou égal à 2 % du volume poreux total du support..

Le volume mésoporeux du support utilisé pour la préparation du catalyseur est supérieur ou égal à 0,40 mL/g, de préférence compris entre 0,45 et 1,5 mL/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,45 et 1,0 mL/g.

Le diamètre médian mésoporeux (D_p à $V_{més}/2$ en nm) mesuré par porosimétrie au mercure du support utilisé pour la préparation du catalyseur est compris entre 8 et 25 nm, de
15 préférence compris entre 9 et 23 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 10 et 20 nm.

Le support utilisé pour la préparation du catalyseur présente une surface spécifique B.E.T. supérieur ou égal à 30 m²/g, de préférence supérieur ou égal à 50 m²/g, plus
20 préférentiellement compris entre 60 et 500 m²/g, de manière encore plus préférée entre 100 et 400 m²/g, encore plus préférentiellement entre 70 et 400 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 100 et 200 m²/g.

Ladite alumine utilisée comme support dans le catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention présente avantageusement une distribution poreuse spécifique. De
25 préférence, l'alumine mésoporeuse est dépourvue de micropores. De préférence, ladite alumine présente la distribution poreuse suivante, mesurée par porosimétrie au mercure :

- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 2 et 6 nm, par rapport au volume poreux total, est compris entre 1 et 25 % ;
- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille supérieure à 6 nm et
30 inférieure à 15 nm représente entre 40 et 65 % du volume poreux total, de préférence entre 60 et 95 % du volume poreux total ;

- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 15 et 50 nm représente 0 et 50 % du volume poreux total, de préférence entre 0 et 30 % du volume poreux total, plus préférentiellement entre 0 et 20 % du volume poreux total, et encore plus préférentiellement entre 0 et à 8 % du volume poreux total ; et
- 5 - le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 50 et 7000 nm qui correspond au volume macroporeux représente 0 à 20 % du volume poreux total, de préférence 0 à 10 % du volume poreux total, plus préférentiellement 0 à 5 % du volume poreux total, et de manière encore plus préférée 0 à 2 % du volume poreux total.
- 10 Il est entendu que la somme des volumes représentés par les pores des deux, trois ou quatre différentes populations de l'alumine est égale à 100% du volume poreux total.

Caractéristiques du catalyseur

Le catalyseur fini, c'est-à-dire avec la phase active déposée sur le support présente les propriétés texturales ci-après.

- 15 Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention présente un volume poreux total supérieur ou égal à 0,42 mL/g, de préférence supérieur à 0,45 mL/g, plus préférentiellement compris entre 0,48 et 1,0 mL/g.

- 20 Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention présente avantageusement un volume macroporeux inférieur ou égal à 20 % du volume poreux total du catalyseur, de préférence inférieur ou égal à 10 % du volume poreux total du catalyseur, plus préférentiellement inférieur ou égal à 5 % du volume poreux total du catalyseur, et de manière encore plus préférée inférieur ou égal à 2 % du volume poreux total du catalyseur.

- 25 Le volume mésoporeux du catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention est supérieur ou égal à 0,40 mL/g, de préférence supérieur ou égal à 0,45 mL/g, plus préférentiellement compris entre 0,45 et 0,65 mL/g.

- 30 Le diamètre médian mésoporeux (D_p à $V_{més}/2$ en nm) mesuré par porosimétrie au mercure du catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention est compris entre 3 et 25 nm, de préférence compris entre 4 et 23 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 6 et 20 nm.

Le catalyseur présente une surface spécifique B.E.T. supérieur ou égal à 5 m²/g, de préférence supérieur ou égal à 10 m²/g, plus préférentiellement compris entre 30 et 400 m²/g, de manière préférée compris entre 55 et 350 m²/g1 encore plus préférentiellement entre 70 et 400 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 100 et 200 m²/g.

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

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention présente avantageusement une distribution poreuse spécifique. De préférence, le catalyseur présente la distribution poreuse suivante, mesurée par porosimétrie au mercure :

- 10 - le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 2 et 6 nm, par rapport au volume poreux total, est compris entre 1 et 25 % ;
- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille supérieure à 6 nm et inférieure à 15 nm représente entre 40 et 65 % du volume poreux total, de préférence entre 60 et 95 % du volume poreux total ;
- 15 - le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 15 et 50 nm représente 0 et 50 % du volume poreux total, de préférence entre 0 et 30 % du volume poreux total, plus préférentiellement entre 0 et 20 % du volume poreux total, et encore plus préférentiellement entre 0 et 8 % du volume poreux total ; et
- 20 - le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 50 et 7000 nm qui correspond au volume macroporeux représente 0 à 20 % du volume poreux total, de préférence 0 à 10 % du volume poreux total, plus préférentiellement 0 à 5 % du volume poreux total, et de manière encore plus préférée 0 à 2 % du volume poreux total.

- 25 Il est entendu que la somme des volumes représentés par les pores des deux, trois ou quatre différentes populations du catalyseur est égale à 100% du volume poreux total.

- En ce qui concerne la phase active, la teneur en nickel est comprise entre 5 et 65% poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur, de préférence comprise entre 8 et 55% poids, de manière encore plus préférée comprise entre 8 et 40% poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 10 et 35% poids, et de manière encore plus
- 30 préférée entre 15 et 35% poids. La teneur en Ni est mesurée par fluorescence X.

La taille des particules de nickel dans le catalyseur est inférieure à 20 nm, de préférence comprise entre 1,5 et 18 nm. On comprend par « taille des particules de nickel » le diamètre

des cristallites de nickel sous forme oxyde. Le diamètre des cristallites de nickel sous forme oxyde est déterminé par diffraction des rayons X, à partir de la largeur de la raie de diffraction située à l'angle $2\theta = 43^\circ$ (c'est-à-dire selon la direction cristallographique [200]) à l'aide de la relation de Scherrer. Cette méthode, utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou échantillons polycristallins qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des particules, est décrite en détail dans la référence : Appl. Cryst. (1978), 11, 102-113 « Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size », J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

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

Ledit catalyseur est sous forme de grains ayant un diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm. Les grains peuvent avoir toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple la forme de billes (ayant de préférence un diamètre compris entre 1 et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, le catalyseur (et le support utilisé pour la préparation du catalyseur) sont sous forme d'extrudés de diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm et de longueur moyenne comprise entre 0,5 et 20 mm. On entend par « diamètre moyen » des extrudés le diamètre moyen du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le catalyseur peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

Procédé de préparation du catalyseur

Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques selon l'invention est préparé à partir d'un gel d'alumine spécifique. La distribution poreuse particulière observée dans le catalyseur est notamment due au procédé de préparation à partir du gel d'alumine spécifique.

Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon la présente invention est avantageusement préparé selon le procédé de préparation comprenant au moins les étapes suivantes :

a) au moins une étape de précipitation d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au

- moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de ladite première étape
- 5 compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite première étape de précipitation opérant à une température comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,
- 10 b) une étape de traitement thermique de la suspension chauffée à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,
- c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu,
- 15 d) une étape de séchage du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) pour obtenir une poudre,
- e) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) pour obtenir le matériau cru,
- f) une étape de traitement thermique du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une
- 20 température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau, pour obtenir un support oxyde poreux aluminique calciné,
- g) une étape d'imprégnation dudit support avec une solution comprenant le ou les sel(s) du ou des précurseur(s) de la phase active à base de nickel,
- h) une étape de séchage du support imprégné à une température inférieure à 250°C, de
- 25 manière à obtenir un catalyseur séché,
- i) éventuellement, un traitement thermique dudit catalyseur séché à une température comprise entre 250 et 1000°C en présence ou non d'eau.

De manière générale, on entend par « taux d'avancement » de la n-ième étape de précipitation le pourcentage d'alumine formé en équivalent Al_2O_3 dans ladite n-ième étape,

30 par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'ensemble des étapes de précipitation et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine.

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

5 Etape a) de précipitation

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

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

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

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

- 15 De préférence, ladite étape a) opère sous agitation.

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

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

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

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

- 25

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

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

- 30

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

5 de la ou les étapes de précipitation et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine et de préférence à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention.

Conformément à l'invention, c'est le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium qui est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape

10 compris entre 40 et 100%.

De préférence, le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 40 et 99%, de préférence entre 45 et 90 % et de manière préférée entre 50 à 85%. Dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de l'étape a) de précipitation est inférieur à 100%, une deuxième étape de précipitation est nécessaire de manière à augmenter la quantité

15 d'alumine formée. Dans ce cas, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite étape a) de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation du procédé de préparation selon l'invention ou plus généralement à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation de l'alumine.

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

20 requis pour la ou les étapes de précipitation.

Les débits du ou des précurseurs acide et/ou basique contenant de l'aluminium dépendent de la dimension du réacteur utilisé et ainsi de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel.

De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée à une température comprise entre

30 10 et 45°C, de manière préférée entre 15 et 45 °C, de manière plus préférée entre 20 et 45°C et de manière très préférée entre 20 et 40°C.

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

l'étape a) de précipitation est avantageusement réalisée à une température inférieure à la température de la deuxième étape de précipitation.

De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée pendant une durée comprise entre 5 et 20 minutes, et de manière préférée de 5 à 15 minutes.

5 Etape b) de traitement thermique

Le procédé de préparation du catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation selon l'invention comprend une étape b) de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation, ladite étape de traitement thermique opérant à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures, pour obtenir le gel d'alumine.

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

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

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

Deuxième étape a') de précipitation (optionnelle)

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

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

Ladite deuxième étape de précipitation a') est avantageusement mise en œuvre entre ladite première étape de précipitation a) et l'étape b) de traitement thermique.

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

30 De préférence, ladite étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), mise en œuvre entre ladite étape a) et la deuxième étape de précipitation a') opère à une température comprise entre 20 et 90°C, de préférence entre 45 et 80°C, de manière préférée entre 50 et 70°C.

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

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

- 5 Selon ledit mode de réalisation préféré, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage, ladite deuxième étape opérant par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi
- 10 parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de
- 15 manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et 60%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation, plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine et de préférence à l'issue de l'étape c) du procédé de
- 20 préparation selon l'invention, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les précurseurs acide et basique sont également mélangés dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite deuxième étape de précipitation permet l'obtention de 0 à 60% poids d'alumine en équivalent Al_2O_3 par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation.

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

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

Ainsi, en fonction de la concentration en alumine visée à l'issue de la ou des étapes de précipitation, de préférence comprise entre 20 et 100 g/L, les quantités d'aluminium devant être apportées par les précurseurs acide et/ou basique sont calculées et le débit des

précurseurs est réglé en fonction de la concentration desdits précurseurs en aluminium ajoutés, de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel et du taux d'avancement requis pour chacune des étapes de précipitation.

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

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

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

Pour la deuxième étape de précipitation, opérant à 70°C, pendant 30 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 2,9 mL/min et le débit d'aluminate de sodium est de 3,5 mL/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,84.

De préférence, la deuxième étape de précipitation est réalisée à une température comprise entre 20 et 90 °C, de manière préférée entre 45 et 80°C et de manière très préférée entre 50 et 70°C.

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

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

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

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

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

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

Etape c) de filtration

- 10 Le procédé de préparation du catalyseur utilisé dans le cadre du procédé d'hydrogénation selon l'invention comprend également une étape c) de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu. Ladite étape de filtration est réalisée selon les méthodes connues de l'Homme du métier.

- 15 La filtrabilité de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation ou des deux étapes a) et a') de précipitation est améliorée par la présence de ladite étape b) de traitement thermique finale de la suspension obtenue, ladite étape de traitement thermique favorisant la productivité du procédé de préparation ainsi qu'une extrapolation du procédé au niveau industriel.

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

- 25 L'enchaînement des étapes a) b) et c) et éventuellement de la deuxième étape a') de précipitation, et de la deuxième étape de chauffage, permet l'obtention d'un gel d'alumine spécifique présentant un indice de dispersibilité supérieur à 70%, une taille de cristallites comprise entre 1 à 35 nm, ainsi qu'une teneur en soufre comprise entre 0,001% et 2% poids et une teneur en sodium comprise entre 0,001% et 2 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport au poids total du gel d'alumine.

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

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

De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu comprend une teneur en soufre comprise entre 0,001 et 1% poids, de manière préférée entre 0,001 et 0,40% poids, de manière très préférée entre 0,003 et 0,33% poids, et de manière plus préférée entre 0,005 et 0,25% poids par rapport au poids total du gel d'alumine. La teneur en soufre est mesurée par fluorescence X.

De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu comprend une teneur en sodium comprise entre 0,001 et 1% poids, de manière préférée entre 0,001 et 0,15% poids, de manière très préférée entre 0,0015 et 0,10% poids, et 0,002 et 0,040% poids par rapport au poids total du gel d'alumine. La teneur en sodium est mesurée par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP).

En particulier, le gel d'alumine ou la boehmite sous forme de poudre selon l'invention est composée de cristallites dont la taille, obtenue par la formule de Scherrer en diffraction des rayons X selon les directions cristallographiques [020] et [120] sont respectivement comprise entre 1 et 20 nm et entre 1 et 35 nm.

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

La diffraction des rayons X sur les gels d'alumine ou boehmites a été effectuée en utilisant la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre.

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

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

Etape d) de séchage

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

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

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

10 Dans le cas où ladite étape d) de séchage est mise en œuvre par atomisation, le gâteau obtenu à l'issue de l'étape de traitement thermique, suivie d'une étape de filtration, est remis en suspension. Ladite suspension est ensuite pulvérisée en fines gouttelettes, dans une enceinte cylindrique verticale au contact d'un courant d'air chaud afin d'évaporer l'eau selon le principe bien connu de l'Homme du métier. La poudre obtenue est entraînée par le flux de chaleur jusqu'à un cyclone ou un filtre à manche qui va séparer l'air de la poudre. De
15 préférence, dans le cas où ladite étape d) de séchage est mise en œuvre par atomisation, l'atomisation est réalisée selon le protocole opératoire décrit dans la publication Asep Bayu Dani Nandiyo, Kikuo Okuyama, Advanced Powder Technology, 22, 1-19, 2011.

Étape e) Mise en forme

20 Conformément à l'invention, la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) de séchage est mise en forme dans une étape e) pour obtenir un matériau cru.

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

De préférence, ladite étape e) de mise en forme est réalisée selon toute technique connue de l'Homme du métier, par exemple les méthodes de mise en forme par extrusion, par
25 pastillage, par la méthode de la goutte d'huile (égouttage) ou par granulation au plateau tournant.

De manière très préférée, ladite étape e) de mise en forme est réalisée par extrusion. On peut utiliser une extrudeuse piston au travers d'une filière ayant le diamètre souhaité, typiquement entre 0,5 et 10 mm. Les extrudés ont généralement un diamètre moyen compris
30 entre 0,5 et 10 mm, de préférence 0,8 et 3,2 mm, et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm, et une longueur moyenne comprise entre 0,5 et 20 mm. Les extrudés peuvent être avantageusement présentés sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence la forme sera trilobée ou quadrilobée.

Tout autre élément, par exemple de la silice sous forme d'une solution ou une émulsion de précurseur silicique, peut être introduit lors de la mise en forme.

Étape f) Traitement thermique

Conformément à l'invention, le matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) de mise en forme
5 subit ensuite une étape f) de traitement thermique à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% volume d'eau.

De préférence, ladite étape f) de traitement thermique opère à une température comprise entre 500 et 850°C. De préférence, ladite étape g) de traitement thermique opère pendant une durée comprise entre 2 et 10 heures. L'étape de traitement thermique peut être
10 précédée d'un séchage à une température comprise entre 50°C et 200°C, selon toute technique connue de l'Homme du métier.

On entend par « traitement thermique » le traitement en température respectivement sans présence ou en présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut se dérouler à pression atmosphérique ou en pression autogène. Plusieurs cycles combinés
15 sans présence ou avec présence d'eau peuvent être réalisés.

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

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

Le procédé de préparation de l'alumine utilisé comme support du catalyseur mis en œuvre dans le procédé d'hydrogénation selon l'invention permet l'obtention d'une alumine mésoporeuse amorphe présentant une connectivité supérieure à 2,7 et une mésoporosité contrôlée, ladite alumine présentant une bonne stabilité thermique et chimique, ayant une distribution en taille des mésopores centrée, uniforme et contrôlée, et une surface spécifique
25 et un volume poreux et en particulier mésoporeux calibrés et présentant la distribution poreuse spécifique telle que décrite ci-dessus.
30

Etape g) Imprégnation de la phase active

Le dépôt du nickel sur ledit support, conformément à la mise en œuvre de l'étape g), peut être réalisé par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier.

Ladite étape g) est préférentiellement réalisée par imprégnation du support consistant par exemple en la mise en contact dudit support avec au moins une solution, aqueuse ou organique (par exemple le méthanol ou l'éthanol ou le phénol ou l'acétone ou le toluène ou le diméthylsulfoxyde (DMSO)) ou bien constituée d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique, contenant au moins un précurseur de nickel au moins partiellement à l'état dissous, ou encore en la mise en contact dudit support avec au moins une solution colloïdale d'au moins un précurseur du nickel, sous forme oxydée (nanoparticules d'oxyde, d'oxy(hydroxyde) ou d'hydroxyde du nickel) ou sous forme réduite (nanoparticules métalliques du nickel à l'état réduit). De préférence, la solution est aqueuse. Le pH de cette solution pourra être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base. Selon une autre variante préférée, la solution aqueuse peut contenir de l'ammoniaque ou des ions ammonium NH_4^+ .

De manière préférée, ladite étape g) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support du catalyseur avec une solution, contenant au moins un précurseur du nickel, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

Lorsque le précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, on utilise avantageusement un précurseur de nickel sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de sulfate, de formiate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool et ses sels, de complexes formés avec les acétylacétonates, de complexes tétrammine ou hexammine, ou encore de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit oxyde poreux aluminique calciné.

De manière préférée, on utilise avantageusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, le chlorure de nickel, l'acétate de nickel ou le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le nitrate de nickel ou le hydroxycarbonate de nickel.

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

Les quantités du ou des précurseurs de nickel introduites dans la solution sont choisies de telle manière que la teneur totale en nickel est comprise entre 5 et 65 % poids, de préférence comprise entre 8 et 55 % poids, de manière préférée comprise entre 8 et 40 % poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 10 et 35 % poids et de manière encore plus préférée entre 15 et 35% poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur.

Etape h) Séchage du support imprégné

L'étape h) de séchage du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape g) est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 240°C, plus préférentiellement entre 30 et 220°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 200°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 180°C, pendant une durée typiquement comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.

Etape i) Traitement thermique du catalyseur séché (optionnelle)

Le catalyseur ainsi séché peut ensuite subir une étape complémentaire de traitement thermique i) à une température comprise entre 250 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre 15 minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non. Des durées de traitement plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessaire d'amélioration.

On entend par « traitement thermique » le traitement en température respectivement sans présence ou en présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut se dérouler à pression atmosphérique ou en pression autogène. Plusieurs cycles combinés sans présence ou avec présence d'eau peuvent être réalisés. Après ce ou ces traitement(s), le précurseur de catalyseur comprend du nickel sous forme oxyde, c'est-à-dire sous forme NiO.

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

Etape j) Réduction par un gaz réducteur (optionnelle)

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

10 Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du nickel à l'état zéro valent. Ledit traitement réducteur peut être réalisé *in-situ* ou *ex-situ* c'est-à-dire après ou avant le chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation.

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

20 Ledit traitement réducteur est réalisé à une température comprise entre 120 et 500°C, de préférence entre 150 et 450°C. Lorsque le catalyseur ne subit pas de passivation, ou subit un traitement réducteur avant passivation, le traitement réducteur est effectué à une température comprise entre 180 et 500°C, de préférence entre 200 et 450°C, et encore plus préférentiellement entre 350 et 450°C. Lorsque le catalyseur a subi au préalable une passivation, le traitement réducteur est généralement effectué à une température comprise entre 120 et 350°C, de préférence entre 150 et 350°C.

25 La durée du traitement réducteur est généralement comprise entre 2 et 40 heures, de préférence entre 3 et 30 heures. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min.

30 Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 10 L/heure/gramme de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de catalyseur.

Etape k) Passivation (optionnelle)

Préalablement à sa mise en œuvre dans le réacteur catalytique, le catalyseur selon l'invention peut éventuellement subir une étape de passivation (étape k) par un composé soufré ou oxygéné ou par le CO_2 avant ou après l'étape de traitement réducteur j)). Cette étape de passivation peut être effectuée *ex-situ* ou *in-situ*. L'étape de passivation est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier.

L'étape de passivation par le soufre permet d'améliorer la sélectivité des catalyseurs et d'éviter les emballements thermiques lors des démarrages de catalyseurs neufs (« run away » selon la terminologie anglo-saxonne). La passivation consiste généralement à empoisonner irréversiblement par le composé soufré les sites actifs les plus virulents du nickel qui existent sur le catalyseur neuf et donc à atténuer l'activité du catalyseur en faveur de sa sélectivité. L'étape de passivation est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier et notamment, à titre d'exemple par la mise en œuvre de l'une des méthodes décrites dans les documents de brevets EP0466567, US5153163, FR2676184, WO2004/098774, EP0707890. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants: thiophène, thiophane, alkylmonosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et propylméthylsulfure ou encore un disulfure organique de formule $\text{HO-R}_1\text{-S-S-R}_2\text{-OH}$ tel que le di-thio-di-éthanol de formule $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-S-S-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$ (appelé souvent DEODS). La teneur en soufre est généralement comprise entre 0,1 et 2 % poids dudit élément par rapport à la masse du catalyseur.

L'étape de passivation par un composé oxygéné ou par le CO_2 est généralement effectuée après un traitement réducteur au préalable à température élevée, généralement comprise entre 350 et 500°C, et permet de préserver la phase métallique du catalyseur en présence d'air. Un deuxième traitement réducteur à température plus basse généralement entre 120 et 350°C, est ensuite généralement effectué. Le composé oxygéné est généralement l'air ou tout autre flux contenant de l'oxygène.

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent.

Exemples

Exemple 1 : Préparation d'un support en alumine AL-1

On réalise dans un premier temps la synthèse d'un support alumine AL-1 dans un réacteur de 7L et une suspension finale de 5L en 3 étapes, deux étapes de précipitation suivie d'une étape de murissement.

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

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

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

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

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

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

- 15 La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 30 à 65°C en 15 minutes.

Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ à une concentration de 102 g/L en Al_2O_3 et d'aluminate

- 20 de sodium NaAlOO à une concentration de 155 g/L en Al_2O_3 . Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ est donc ajoutée en continu à la suspension chauffée obtenue à l'issue de la première étape de précipitation pendant 30 minutes à un débit de 7,2 mL/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,86 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9. La température du milieu réactionnel dans la
- 25 deuxième étape est maintenue à 65°C .

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

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

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

La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 65 à 90°C .

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

La suspension obtenue est ensuite filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 5 L d'eau distillée.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1 : Caractéristiques du gel d'alumine pour la préparation du support AL-1

Indice de dispersibilité (%)	100
Taille [020] (nm)	2,8
Taille [120] (nm)	3,5
Sodium Na (% poids)	0,074
Soufre S (% poids)	0,0364

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

Le gel d'alumine obtenu selon l'exemple 1 est ensuite séché par atomisation avec une température d'entrée de 250°C et de sortie de 130°C

- 10 Le gel d'alumine séché est ensuite introduit dans un malaxeur de type Brabender. De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 3 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 5 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 15 minutes. Une étape de neutralisation est ensuite réalisée par ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur,
- 15 à un taux de neutralisation de 50%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

- La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière de 2 mm trilobées. Les extrudés
- 20 obtenus sont séchés à 100°C pendant 16 heures puis calcinés pendant 2 heures à 800°C sous flux d'air humide à 30% volumique d'eau.

Les caractéristiques de l'alumine AL-1 formée sont reportées dans le tableau 4 ci-après.

Exemple 2 : Préparation d'un support en alumine AL-2

- 25 On réalise dans un premier temps la synthèse d'un gel d'alumine non-conforme réalisé selon le procédé de préparation décrit dans le brevet US7790562. En particulier, le procédé de préparation du gel d'alumine ne comprend pas d'étape de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue des étapes de précipitation et en ce que la première étape de précipitation a) ne produit pas une quantité d'alumine supérieure à 40% par rapport à la
- 30 quantité totale d'alumine formée à l'issue de la deuxième étape de précipitation. La synthèse est réalisée dans un réacteur de 7L et une suspension finale de 5L en 2 étapes de

précipitation. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 3868 mL. La concentration finale en alumine visée est de 30g/L.

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

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

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

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

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

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

20 Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ à une concentration de 102 g/L en Al_2O_3 et d'aluminate de sodium NaAlOO à une concentration de 155 g/L en Al_2O_3 . Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ est donc ajoutée en continu à la suspension chauffée obtenue à l'issue de la première étape de précipitation pendant 30 minutes à un débit de 12,8 mL/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,68 de manière à ajuster le pH à une valeur de 8,7. La température du milieu réactionnel dans la deuxième étape est maintenue à 57°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

30 La concentration finale en alumine visée étant de 30g/L, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la deuxième étape de précipitation sont respectivement de 12,8 mL/min et 14,1 mL/min.

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

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

La suspension obtenue est ensuite filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 5 L d'eau distillée à 70°C.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 2 ci-après.

5

Tableau 2 : Caractéristiques du gel d'alumine pour la préparation du support AL-2

Indice de dispersibilité (%)	60
Taille [020] (nm)	2,9
Taille [120] (nm)	4,1
Sodium Na (% poids)	0,011
Soufre S (% poids)	0,057

Le gel d'alumine séché est ensuite introduit dans un malaxeur de type Brabender. De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 3 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 5 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 15 minutes. Une étape de neutralisation est ensuite réalisée par ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur, à un taux de neutralisation de 50%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière de 2 mm trilobées. Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant 16 heures puis calcinés pendant 2 heures à 800°C sous flux d'air humide à 30% volumique d'eau.

Les caractéristiques de l'alumine AL-2 formée sont reportées dans le tableau 4 ci-après.

Exemple 3 : Préparation d'un support en alumine AL-3

Une boehmite commerciale Pural SB3® est utilisée sous forme de poudre. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Caractéristiques de la Pural SB3®

Indice de dispersibilité (%)	98
Taille [020] (nm)	3,1
Taille [120] (nm)	4,7
Sodium Na (ppm poids)	< limite de détection
Soufre S (ppm poids)	< limite de détection

La teneur en soufre mesurée par la méthode de fluorescence X, et la teneur en sodium mesurée par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) sont inférieures à la limite de détection de ces méthodes de mesure.

La mise en forme de celle-ci est effectuée en première étape par un malaxage acide, avec
 5 une solution aqueuse d'acide (Ta : teneur en acide nitrique de 3% poids / masse sèche introduite dans le malaxage) pendant 0 à 60 minutes. Suit ensuite un malaxage basique avec un taux de neutralisation (Tb : 50% poids / HNO₃). La pâte obtenue est extrudée à travers une filière de 2 mm trilobées. Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant 16 heures puis calcinés pendant 2 heures à 800°C sous flux d'air humide à 30% volumique
 10 d'eau.

Les caractéristiques de l'alumine AL-3 formée sont reportées dans le tableau 4 ci-après.

Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur A (conforme au procédé selon l'invention)

Le catalyseur A est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse S1 de nitrate de
 15 Ni sur l'alumine AL-1. On vise une teneur de 20 % poids en nickel par rapport au poids total du catalyseur.

La solution S1 est préparée en dissolvant 35,5 g de nitrate de nickel (NiNO₃, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 10 mL d'eau distillée. Sa concentration en NiO est de 20,1 % en masse (par rapport à la masse de la solution).

20 L'imprégnation à sec de l'alumine AL-1 est effectuée en ajoutant goutte-à-goutte un volume de 8,7 mL de solution S1 sur une masse de 10 g d'alumine AL-1, pendant une durée de 10 minutes. Le précurseur catalytique ainsi obtenu est ensuite séché en étuve à 120°C pendant 16 heures. Puis le catalyseur séché est calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur, à 450 °C pendant 2 heures (rampe de montée en température de 5 °C/min). On obtient alors le
 25 catalyseur calciné A.

Les caractéristiques du catalyseur calciné A ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 4 ci-après.

Exemple 5 : Préparation du catalyseur B ayant une porosité différente (non-conforme au procédé selon l'invention)

30 Le catalyseur B est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse S2 de nitrate de Ni sur l'alumine AL-2. On vise une teneur de 20 % poids en nickel par rapport au poids total du catalyseur.

La solution S2 est préparée en dissolvant 41,5 g de nitrate de nickel (NiNO_3 , fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 10 mL d'eau distillée. Sa concentration en NiO est de 20,7 % en masse (par rapport à la masse de la solution).

L'imprégnation à sec de l'alumine AL-2 est effectuée en ajoutant goutte-à-goutte un volume de 8,0 mL de solution S2 sur une masse de 10 g d'alumine AL-2, pendant une durée de 10 minutes. Le précurseur catalytique ainsi obtenu est ensuite séché en étuve à 120 °C pendant 16 heures. Puis le catalyseur séché est calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur, à 450 °C pendant 2 heures (rampe de montée en température de 5 °C/min). On obtient alors le catalyseur calciné B.

Les caractéristiques du catalyseur calciné B ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 4 ci-après.

Exemple 6 : Préparation du catalyseur C ayant une porosité différente (non-conforme au procédé selon l'invention)

Le catalyseur C est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse S3 de nitrate de Ni sur l'alumine AL-3. On vise une teneur de 20 % poids en nickel par rapport au poids total du catalyseur.

La solution S3 est préparée en dissolvant 48,0 g de nitrate de nickel (NiNO_3 , fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 10 mL d'eau distillée. Sa concentration en NiO est de 21,3 % en masse (par rapport à la masse de la solution).

L'imprégnation à sec de l'alumine AL-3 est effectuée en ajoutant goutte-à-goutte un volume de 7,0 mL de solution S3 sur une masse de 10 g d'alumine AL-3, pendant une durée de 10 minutes. Le précurseur catalytique ainsi obtenu est ensuite séché en étuve à 120 °C pendant 16 heures. Puis le catalyseur séché est calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur, à 450 °C pendant 2 heures (rampe de montée en température de 5 °C/min). On obtient alors le catalyseur calciné C.

Les caractéristiques du catalyseur calciné C ainsi obtenu sont reportées dans le tableau 4 ci-après.

Tableau 4 : Propriétés des alumines AL1, AL-2 et AL-3 et des catalyseurs A, B et C

ALUMINES	AL-1	AL-2	AL-3
Surface B.E.T. (m^2/g)	135	145	100
Volume poreux total (mL/g)	0,87	0,80	0,70
Volume mésoporeux (mL/g)	0,85 (98%)*	0,76 (95%)*	0,69 (99%)*
Diamètre médian mésoporeux (nm)	15	14	12
Volume macroporeux (mL/g)	0,02 (2%)*	0,04 (5%)*	0,01 (1%)*
Connectivité (Z)	6	2	2,3

CATALYSEURS	A	B	C
Ni (%pds)	20,1	20,0	20,2
Surface B.E.T. (m ² /g)	99	106	72
Volume poreux total (mL/g)	0,61	0,564	0,487
Volume mésoporeux (mL/g)	0,595 (98%)*	0,534 (95%)*	0,48 (99%)*
Diamètre médian mésoporeux (nm)	13,8	12,7	10,0
Volume macroporeux (mL/g)	0,015 (2%)*	0,03 (5%)*	0,007 (1%)*
Taille des cristallites de NiO (nm)	12,5	12,0	14,3

* : exprimé en % du volume poreux total

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

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

La réaction d'hydrogénation du toluène est opérée dans un autoclave de 500 mL en acier inoxydable, muni d'une agitation mécanique à entraînement magnétique et pouvant fonctionner sous une pression maximale de 100 bar (10 MPa) et des températures
10 comprises entre 5°C et 200°C.

Préalablement à son introduction dans l'autoclave, une quantité de 2 mL de catalyseur est réduite *ex situ* sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g de catalyseur, à 400 °C pendant 16 heures (rampe de montée en température de 1 °C/min), puis elle est transvasée dans l'autoclave, à l'abri de l'air. Après ajout de 216 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté
15 > 99% chromanorm HPLC), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 80°C. Au temps t=0, environ 26 g de toluène (fournisseur SDS®, pureté > 99.8%) sont introduits dans l'autoclave (la composition initiale du mélange réactionnel est alors toluène 6 %pds / n-heptane 94 %pds) et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar
20 (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le toluène est totalement hydrogéné en méthylcyclohexane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du temps par la diminution de pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur. L'activité catalytique est
25 exprimée en moles de H₂ consommées par minute et par gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A, B et C sont reportées dans le Tableau 5 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique mesurée pour le catalyseur A (A_{HYDA}).

5 **Tableau 5 : Comparaison des performances en hydrogénation en hydrogénation du toluène (A_{HYDA}).**

Catalyseur	Conforme ?	A_{HYDA} (%)
A	Oui	100
B	Non	79
C	Non	51

Ceci montre bien les performances améliorées du catalyseur A préparé selon l'invention et en particulier l'impact de sa porosité spécifique et notamment la connectivité de ses pores.

10 En effet, le catalyseur B, bien qu'ayant des cristallites de NiO de taille légèrement inférieure à celles du catalyseur A, a des performances catalytiques moins bonnes. Dans le cas du catalyseur C, sa faible connectivité ainsi que sa faible surface spécifique conduisent à une taille de cristallites de NiO supérieure et donc à des performances catalytiques inférieures à celles du catalyseur A.

15

20

25

30

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹, en présence d'un catalyseur comprenant une phase active comprenant du nickel, ladite phase active ne comprenant pas de métal du groupe VIB, dans lequel la taille des particules de nickel dans le catalyseur est inférieure à 20 nm, et un support comprenant une alumine mésoporeuse amorphe présentant une connectivité (Z) supérieure à 2,7, la connectivité étant déterminée à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la teneur en nickel dudit catalyseur est comprise entre 5 et 65 % poids par rapport au poids total du catalyseur.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, dans lequel ledit support d'alumine présente une connectivité (Z) comprise entre 2,7 et 10.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le support présente un volume mésoporeux supérieur ou égal à 0,40 mL/g.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le support présente des mésopores ayant un diamètre médian mésoporeux compris entre 8 et 25 nm.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le support présente la distribution poreuse suivante :

 - le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 2 et 6 nm, est compris entre 1 et 25 % du volume poreux total;

- le pourcentage de volume compris dans les pores de tailles supérieure à 6 nm et inférieure à 15 nm représente entre 40 et 95 % du volume poreux total ;
- le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 15 et 50 nm représente 0 à 50 % du volume poreux total ; et
- 5 - le pourcentage de volume compris dans les pores de taille comprise entre 50 et 7000 nm qui correspond au volume macroporeux représente 0 à 20 % du volume poreux total.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le support ne présente pas de micropores.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit catalyseur est préparé par au moins les étapes suivantes :

a) au moins une étape de précipitation d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium
 15 de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est
 20 choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de ladite première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape
 25 c) du procédé de préparation, ladite première étape de précipitation opérant à une température comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,

b) une étape de traitement thermique de la suspension chauffée à une
 30 température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,

c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu,

- d) une étape de séchage du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) pour obtenir une poudre,
 - e) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape d) pour obtenir le matériau cru,
 - 5 f) une étape de traitement thermique du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau, pour obtenir un support oxyde poreux aluminique calciné,
 - 10 g) une étape d'imprégnation dudit support avec une solution comprenant le ou les sel(s) du ou des précurseur(s) de la phase active à base de nickel,
 - h) une étape de séchage du support imprégné à une température inférieure à 250°C, de manière à obtenir un catalyseur séché.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de la première étape a) de précipitation est inférieur à 100%, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation a') après la première étape de précipitation a).
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la teneur en soufre du gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape b) est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total du gel d'alumine, et la teneur en sodium dudit gel d'alumine est comprise entre 0,001% et 2 % poids par rapport au poids total dudit gel d'alumine.
- 25 11. Procédé selon les revendications 9 ou 10, dans lequel on effectue au moins une étape i) de traitement thermique du catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape h) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau.
- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel on effectue au moins une étape de traitement réducteur j) en présence d'un gaz réducteur après les étapes h) ou i) de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique.
- 35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on réalise une hydrogénation du benzène à une température comprise entre

30 et 250°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire V.V.H. comprise entre 0,05 et 50 h⁻¹.

- 5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ladite charge d'hydrocarbures est un reformat issu de reformage catalytique.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

FR 3 022 254 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 18 décembre 2015 (2015-12-18)

FR 3 022 255 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 18 décembre 2015 (2015-12-18)

FR 3 044 677 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 9 juin 2017 (2017-06-09)

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

NEANT

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

NEANT