

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/121981 A1

(43) Date de la publication internationale
24 juin 2021 (24.06.2021)

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 49/04 (2006.01) *B01J 23/28* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 23/883* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 23/888* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C10G 45/08* (2006.01)
C10G 45/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2020/084176

(22) Date de dépôt international :

01 décembre 2020 (01.12.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1914611 17 décembre 2019 (17.12.2019) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : DEVERS, Elodie ; IFP Energies nouvelles, 1
et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). BONDUELLE-SKRZYPCZAK, Audrey ;
IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852
RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). DIGNE, Mathieu ;
IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852
RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). VALLEE, Chris-
tophe ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau,
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A HYDROTREATING AND/OR HYDROCRACKING CATALYST BY CO-MULLING IN A MELT, AND CATALYST OBTAINED IN THE USE THEREOF

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE PAR COMALAXAGE EN MILIEU FONDU, CATALYSEUR OBTENU EN SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing, by co-mulling in a melt, a catalyst comprising a metal from the group VIB and a medium comprising alumina, the method comprising the following steps: a) mixing an alumina precursor with an aqueous solution in order to obtain a paste, b) bringing the paste into contact with a hydrated metal acid comprising at least one metal from the group VIB, the melting point of the hydrated solid metal acid of which is between 20 and 100°C, the mass ratio between the metal acid and the porous medium being between 0.05 and 2.2, c) stirring the paste to a temperature between the melting temperature of the metal acid and 100°C, d) shaping the paste, e) drying, and f) calcining. The invention also relates to the catalyst and the use thereof in the field of hydrotreating and/or hydrocracking.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation par comalaxage en milieu fondu d'un catalyseur comprenant un métal du groupe VIB et un support comprenant de l'alumine, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : a) on mélange un précurseur d'alumine avec une solution aqueuse afin d'obtenir une pâte, b) on met en contact ladite pâte avec un acide métallique hydraté comprenant au moins un métal du groupe VIB dont la température de fusion dudit acide métallique solide hydraté est comprise entre 20 et 100°C, le rapport massique entre ledit acide métallique et ledit support poreux étant compris entre 0,05 et 2,2, c) on chauffe sous agitation la pâte à une température comprise entre la température du fusion dudit acide métallique et 100°C, d) on met en forme la pâte, e) on sèche, f) on calcine. L'invention concerne également le catalyseur et son utilisation dans le domaine de l'hydrotraitement et/ou de l'hydrocraquage.

WO 2021/121981 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE PAR
COMALAXAGE EN MILIEU FONDU, CATALYSEUR OBTENU EN SON UTILISATION

Domaine de l'invention

L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou
5 d'hydrocraquage par comalaxage en milieu fondu, le catalyseur obtenu par ce procédé et
son utilisation dans le domaine de l'hydrotraitement et/ou de l'hydrocraquage.

État de la technique

Habituellement, un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but
d'éliminer les composés soufrés ou azotés contenus dans celles-ci afin de mettre par
10 exemple un produit pétrolier aux spécifications requises (teneur en soufre, teneur en
aromatiques etc...) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole,
fioul domestique, carburéacteur).

Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques comprennent généralement un support d'oxyde
et une phase active à base de métaux des groupes VIB et VIII sous leurs formes oxydes
15 ainsi que du phosphore.

La préparation de ces catalyseurs comprend généralement une étape d'imprégnation à l'aide
d'une solution d'imprégnation contenant des métaux et du phosphore sur le support (aussi
appelé imprégnation classique par la suite), suivie d'un séchage et éventuellement d'une
calcination permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant leur
20 utilisation dans une réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont
généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active.

Les catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage à base de métaux des groupes VIB
et VIII préparés par une seule étape d'imprégnation permettent généralement d'atteindre des
teneurs en molybdène et cobalt de respectivement 30 et 7 % poids exprimées en oxyde de
25 métal par rapport au poids du catalyseur, selon le volume poreux du support utilisé.
Lorsqu'on souhaite préparer des catalyseurs ayant une teneur en métaux plus élevée,
plusieurs imprégnations successives sont souvent nécessaires pour obtenir la teneur en

métaux souhaitée, suivie d'au moins une étape de séchage, puis éventuellement d'une étape de calcination entre chaque imprégnation.

La préparation de catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage à base de métaux des groupes VIB et VIII ayant une teneur en métaux élevée par la voie d'imprégnation classique implique ainsi un enchaînement de nombreuses étapes et l'utilisation de solvant, tel que l'eau, ce qui augmente les coûts de fabrication associés.

De plus, même en effectuant plusieurs imprégnations successives, la teneur maximale atteignable en molybdène est généralement autour de 40 % poids exprimée en oxyde de molybdène par rapport au poids du catalyseur, des teneurs plus élevées ne sont pas accessibles avec cette technique.

Une autre voie de préparation est l'imprégnation en milieu fondu. Cette technique, particulièrement bien décrite dans la publication « Melt Infiltration : an Emerging Technique for the Preparation of Novel Functional Nanostructured Materials », P.E. de Jongh, T.M. Eggenhuisen, Adv. Mater. 2013, 25, 6672-6690 se base sur un procédé en une seule étape basé sur l'infiltration sans pression et par capillarité d'un liquide en fusion dans un corps poreux.

Appliqué au domaine de la catalyse, l'imprégnation en milieu fondu consiste à mélanger un support poreux avec un sel métallique solide ayant une température de fusion relativement basse, notamment inférieure à sa température de décomposition, puis de chauffer le mélange à une température supérieure à la température de fusion dudit sel métallique afin de faire fondre le sel dans le support.

Cette technique se distingue ainsi par rapport à l'imprégnation classique par plusieurs avantages, notamment par une préparation simplifiée. En effet, elle ne nécessite pas de préparation de solution ou de solvant car les précurseurs métalliques sont utilisés sous forme de solides. De même, le catalyseur obtenu après le chauffage du mélange solide support/sel n'a pas besoin d'étapes supplémentaires de séchage ou de calcination. De plus, un avantage majeur de l'imprégnation en milieu fondu est le fait de pouvoir obtenir en une seule étape un catalyseur à très forte teneur en métal.

Cette technique a le désavantage de nécessiter un sel métallique ayant une température de fusion relativement basse, notamment inférieure à sa température de décomposition. Bien que de tels sels existent pour les métaux du groupe VIII, notamment sous forme de sel de nitrate hydraté à base de nickel ou de cobalt, il ne semble pas avoir de sels du groupe VIB
5 qui répondent à ces critères de faible point de fusion. En effet, les sels à base d'un métal du groupe VIB ont plutôt tendance à se décomposer avant d'atteindre leur point de fusion.

Cependant il existe des acides métalliques hydratés à base d'un métal du groupe VIB qui se présentent sous forme de poudres et qui ont une température de fusion basse. Ces acides présentent néanmoins la particularité de ne fondre qu'en présence d'une quantité d'eau
10 suffisante. En d'autres termes, il est nécessaire de garder les molécules d'eau de cristallisation pour assurer leur fusion.

Afin de préparer un catalyseur fortement chargé en métaux du groupe VIB en peu d'étapes, il serait intéressant d'introduire ces acides dans un support sans la nécessité d'humidifier le support au préalable.

15 Lors de la préparation d'un support à base d'alumine à partir d'un précurseur d'alumine, une première étape est généralement la mise en forme, c'est-à-dire le passage d'un état de poudre à un support de taille millimétrique. Plusieurs techniques de mise en forme existent en fonction de l'application du catalyseur. La technique la plus couramment employée est la mise en forme par malaxage/extrusion. Le malaxage consiste à peptiser un précurseur
20 d'alumine (souvent la boehmite), c'est-à-dire à mélanger le précurseur d'alumine avec une solution généralement acide dans un malaxeur. La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière pour former des extrudés de forme variable (cylindre, trilobe, quadrilobe...), puis les extrudés sont séchés puis calcinés pour former le support à base d'alumine.

25 La présente invention se base sur le fait qu'il est possible d'introduire un acide métallique hydraté à base d'un métal du groupe VIB sous forme solide dans une pâte obtenue par malaxage et de chauffer par la suite ce mélange afin de faire fondre l'acide métallique hydraté. En effet, la pâte malaxée contient suffisamment d'humidité pour que l'acide métallique hydraté puisse garder les molécules d'eau de cristallisation pour assurer sa

fusion. On appellera cette technique par la suite « comalaxage en milieu fondu » ou « comalaxage en fusion ». A la différence du comalaxage classique connu durant lequel la phase active est apportée par une ou plusieurs solutions contenant au moins un métal du groupe VIB, le comalaxage en milieu fondu implique ainsi l'introduction de la phase active sous forme solide dans la pâte suivie d'un chauffage.

La pâte obtenue après chauffage est ensuite traitée de manière classique par extrusion, séchage puis calcination afin d'obtenir un catalyseur à base d'alumine contenant au moins un métal du groupe VIB.

Dans ce contexte, un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage à base d'un métal du groupe VIB préparé par comalaxage en milieu fondu.

Objets de l'invention

L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIB et un support comprenant de l'alumine, la teneur en métal du groupe VIB étant comprise entre 5 et 55 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on mélange un précurseur d'alumine avec une solution aqueuse, contenant optionnellement un acide inorganique, afin d'obtenir une pâte,

b) on met en contact ladite pâte obtenue à l'étape a) avec au moins un acide métallique hydraté comprenant au moins un métal du groupe VIB dont la température de fusion dudit acide métallique hydraté est comprise entre 20 et 100°C, pour former une pâte contenant l'acide métallique hydraté, le rapport massique entre ledit acide métallique et ledit précurseur d'alumine étant compris entre 0,05 et 2,2,

c) on chauffe sous agitation la pâte contenant l'acide métallique hydraté obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre la température de fusion dudit acide métallique et 100°C,

c') on met optionnellement en contact ladite pâte obtenue à l'étape c) avec une solution aqueuse contenant une base,

d) on met en forme la pâte obtenue à l'étape c) ou à l'étape c'),

5 e) on sèche la pâte mise en forme à une température inférieure à 200°C pour obtenir un catalyseur séché,

f) on calcine le catalyseur séché à une température comprise entre 200 et 1000°C.

La demanderesse a en effet constaté que l'utilisation d'acide métallique hydraté comprenant au moins un métal du groupe VIB et ayant une température de fusion comprise entre 20 et 100°C permet d'introduire un métal du groupe VIB dans un catalyseur par comalaxage en milieu fondu.

Le procédé de préparation selon l'invention présente ainsi les avantages du milieu fondu, notamment l'absence de toute préparation de solution ou l'utilisation de solvant pour introduire la phase active à base d'un métal du groupe VIB.

De plus, le procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir un catalyseur fortement chargé en métal du groupe VIB ayant notamment des teneurs en métal du groupe VIB qui ne sont ni atteignables par imprégnation classique à l'aide d'une solution d'imprégnation classique, ni par comalaxage classique à l'aide d'une solution d'imprégnation.

Ainsi, le catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention permet d'observer une activité catalytique en hydrotraitement et/ou hydrocraquage au moins au même niveau qu'un catalyseur préparé par comalaxage classique à l'aide d'une solution d'imprégnation avec cependant une préparation simplifiée et la possibilité de charger plus de métal du groupe VIB.

Selon une variante, l'acide métallique hydraté est choisi parmi l'acide phosphomolybdique hydraté, l'acide silicomolybdique hydraté, l'acide molybdosilicique hydraté, l'acide phosphotungstique hydraté et l'acide silicotungstique hydraté.

Selon une variante, à l'étape a) le précurseur d'alumine est de la boehmite.

Selon une variante, à l'étape a) on ajoute en outre un précurseur de silicium dans le mélange.

Selon une variante, à l'étape a) l'acide est choisi parmi l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.

- 5 Selon une variante, à l'étape c') la base est choisie parmi l'ammoniaque, une mono-alkylamine, une di-alkylamine, une tri-alkylamine, un hydroxyde de tetra-alkylammonium.

Selon une variante, l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec au moins un sel métallique comprenant au moins un métal du groupe VIII dont la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20 et 100°C, le rapport molaire (métal du groupe
10 VIII)/(métal du groupe VIB) étant compris entre 0,1 et 0,8.

Selon une variante, ledit sel métallique est un sel de nitrate hydraté. Selon une variante préférée, ledit sel métallique est choisi parmi le nitrate de nickel hexahydraté, et le nitrate de cobalt hexahydraté, pris seul ou en mélange.

Selon une variante, l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec de l'acide
15 phosphorique, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) étant compris entre 0,08 et 1.

Selon une variante, l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre dont la température de fusion dudit composé organique est comprise entre 20 et 100°C, le rapport molaire composé
20 organique/métal du groupe VIB étant compris entre 0,01 et 5.

Selon cette variante, le composé organique est choisi parmi l'acide maléique, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le 5-hydroxyméthylfurfural et la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone.

Selon une variante, on réalise après l'étape f) une étape d'imprégnation g) à l'aide d'une
25 solution d'imprégnation et dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un métal du groupe VIB et/ou un métal du groupe VIII et/ou du phosphore et/ou un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, suivi d'une étape de séchage h) à une température inférieure à 200°C et

éventuellement d'une étape de calcination i) à une température comprise entre 200°C et 600 °C sous atmosphère inerte ou sous atmosphère contenant de l'oxygène.

Selon cette variante, le composé organique est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le succinate de diméthyle, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.

Selon une variante, le catalyseur est soumis à une étape de sulfuration après l'étape f) ou après les éventuelles étapes h) ou i).

L'invention concerne également le catalyseur obtenu par le procédé de préparation et son utilisation dans un procédé d'hydrotraitement et/ou de d'hydrocraquage.

20 Description de l'invention

L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIB et un support comprenant de l'alumine, la teneur en métal du groupe VIB étant comprise entre 5 et 55 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on mélange un précurseur d'alumine avec une solution aqueuse, contenant optionnellement un acide inorganique, afin d'obtenir une pâte,

- b) on met en contact ladite pâte obtenue à l'étape a) avec au moins un acide métallique hydraté comprenant au moins un métal du groupe VIB dont la température de fusion dudit acide métallique hydraté est comprise entre 20 et 100°C, pour former une pâte contenant l'acide métallique hydraté, le rapport massique entre ledit acide métallique et ledit précurseur d'alumine étant compris entre 0,05 et 2,2,
- c) on chauffe sous agitation la pâte contenant l'acide métallique hydraté obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre la température de fusion dudit acide métallique et 100°C,
- c') on met optionnellement en contact ladite pâte obtenue à l'étape c) avec une solution aqueuse contenant une base,
- d) on met en forme la pâte obtenue à l'étape c) ou à l'étape c'),
- e) on sèche la pâte mise en forme à une température inférieure à 200°C pour obtenir un catalyseur séché,
- f) on calcine le catalyseur séché à une température comprise entre 200 et 1000°C.

15 Etape a) : Mélange du précurseur d'alumine avec une solution aqueuse (peptisation)

Selon l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, on mélange un précurseur d'alumine avec une solution aqueuse, contenant optionnellement un acide inorganique, afin d'obtenir une pâte.

20 Le précurseur d'alumine, souvent aussi appelé gel d'alumine, peut être choisi parmi la boehmite, la gibbsite, la bayerite ou le diaspre, seul ou en mélange. De préférence, le précurseur d'alumine contient au moins 50% poids de boehmite AlOOH par rapport au poids total du précurseur d'alumine. De manière particulièrement préférée, le précurseur d'alumine consiste en de la boehmite.

25 Le précurseur d'alumine utilisé dans l'étape a) peut être obtenu selon différents modes de réalisation. La synthèse par précipitation et par procédé sol-gel sont les méthodes les plus couramment utilisées pour produire la boehmite.

Le précurseur d'alumine utilisé dans l'étape a) peut contenir un acide inorganique. La quantité d'acide contenue dans le précurseur d'alumine est comprise entre 0 et 6%, exprimée en masse d'acide/masse d' Al_2O_3 .

5 Le précurseur d'alumine qui se présente sous forme de poudre, est mélangé avec une solution aqueuse contenant optionnellement un acide inorganique. L'acide inorganique peut être choisi parmi l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. De préférence on utilise l'acide nitrique.

La quantité d'acide inorganique ajoutée est comprise entre 0 et 20 %, de préférence 0 et 10 %, exprimée en masse d'acide/masse d' Al_2O_3 .

10 L'étape a) de mélange est avantageusement effectuée par malaxage. L'étape a) se déroule avantageusement dans un malaxeur, par exemple un malaxeur à bras en Z bien connu de l'homme du métier. Le précurseur d'alumine est placé dans la cuve du malaxeur. Ensuite la solution aqueuse contenant éventuellement l'acide inorganique est ajoutée à la seringue.

15 La vitesse de rotation dudit malaxeur est généralement comprise entre 0,5 et 200 tours par minute, de préférence entre 5 et 100 tours par minute.

La durée de malaxage est généralement comprise entre 2 minutes et 180 minutes, de préférence entre 5 minutes et 90 minutes.

L'étape a) de mélange peut être effectuée à une température comprise entre 5°C et 100°C, de préférence entre 15°C et 60°C. Elle est de préférence effectuée à température ambiante.

20 Tout autre élément, par exemple de la silice sous forme d'une solution ou émulsion de précurseur silicique peut être introduit au moment de cette étape a). Les sources de silicium sont bien connues de l'Homme du métier. On peut citer à titre d'exemple l'acide silicique, la silice sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (sol de silice), le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OEt})_4$. L'introduction d'un précurseur de silice permet d'obtenir un support silice-alumine.

25 De même, toutes les sources de zéolithe peuvent être incorporées. De préférence, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU et BEA, telle que la zéolithe Y et/ou bêta, et de manière particulièrement préférée telle que la zéolithe USY et/ou bêta.

Etape b) : Mise en contact de l'acide métallique avec la pâte obtenu à l'étape a)

Selon l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, on met en contact ladite pâte obtenue à l'étape a) avec au moins un acide métallique hydraté comprenant au moins un métal du groupe VIB dont la température de fusion dudit acide métallique hydraté est
5 comprise entre 20 et 100°C, pour former une pâte contenant l'acide métallique hydraté, le rapport massique entre ledit acide métallique et ledit précurseur d'alumine étant compris entre 0,05 et 2,2.

L'acide métallique hydraté doit avoir une température de fusion relativement basse, notamment inférieure à sa température de décomposition. La température de fusion de
10 l'acide métallique hydraté est comprise entre 20 et 100°C, et de préférence entre 50 et 90°C.

L'acide métallique hydraté comprend au moins un métal du groupe VIB. Le métal du groupe VIB présent dans l'acide est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène.

L'acide métallique hydraté peut en plus comprendre du phosphore et du silicium.

L'acide métallique peut être un acide d'un hétéropolyanions de type Keggin.

15 L'acide métallique hydraté est de préférence choisi parmi l'acide phosphomolybdique hydraté ($H_3PMo_{12}O_{40}$, $28H_2O$, point de fusion $T = 85^\circ C$), l'acide silicomolybdique hydraté ($H_4SiMo_{12}O_{40}$, xH_2O , point de fusion $T = 47-55^\circ C$), l'acide molybdosilicique hydraté ($H_6Mo_{12}O_{41}Si$, xH_2O , point de fusion $T = 45-70^\circ C$), l'acide phosphotungstique hydraté ($H_3PW_{12}O_{40}$, $28H_2O$, point de fusion $T = 89^\circ C$), l'acide silicotungstique hydraté ($H_4SiW_{12}O_{40}$,
20 xH_2O , point de fusion $T = 53^\circ C$).

Le rapport massique entre ledit acide métallique hydraté et ledit précurseur d'alumine est compris entre 0,05 et 2,2, de préférence compris entre 0,1 et 2,0.

Dans cette étape, l'acide métallique hydraté est sous forme solide, c'est-à-dire que l'acide métallique hydraté est mise en contact avec la pâte de l'étape a) à une température
25 inférieure à la température de fusion dudit acide métallique hydraté. L'étape b) est de préférence réalisée à température ambiante.

Selon l'étape b), la mise en contact de ladite pâte et de l'acide métallique hydraté peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, la mise en contact est effectué en ajoutant l'acide métallique hydraté à ladite pâte dans un malaxeur tel que décrit à l'étape a).

- 5 La vitesse de rotation dudit malaxeur est généralement comprise entre 0,5 et 200 tours/minute, de préférence entre 5 et 100 tours par minute. Elle peut être identique ou différente à la vitesse utilisée dans l'étape a). Généralement elle est identique.

La durée de malaxage est généralement comprise entre 2 et 180 minutes, de préférence entre 2 et 90 minutes. Elle peut être identique ou différente à la durée de malaxage de
10 l'étape a).

Selon une première variante, l'étape b) consiste en la mise en contact de ladite pâte obtenue à l'étape a) avec au moins un acide métallique hydraté comprenant au moins un métal du groupe VIB dont la température de fusion dudit acide métallique hydraté est comprise entre 20 et 100°C, pour former une pâte contenant l'acide métallique hydraté, le rapport massique
15 entre ledit acide métallique et ledit précurseur d'alumine étant compris entre 0,05 et 2,2.

Bien que l'ajout d'autres composés solides sur le catalyseur obtenu selon le procédé de préparation de l'invention après l'étape f) ne soit pas nécessaire pour obtenir une activité catalytique proche de celles des catalyseurs selon l'état de la technique (préparé par un comalaxage à l'aide d'une solution), il peut être avantageux dans certains cas d'ajouter
20 d'autres composés solides dans le mélange solide obtenu à l'étape b). De tels composés peuvent notamment être un sel métallique comprenant au moins un métal du groupe VIII, de l'acide phosphorique ou encore un composé organique.

Ainsi, selon une deuxième variante, l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec au moins un sel métallique comprenant au moins un métal du groupe VIII dont la température
25 de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20 et 100°C, le rapport molaire (métal du groupe VIII)/(métal du groupe VIB) étant compris entre 0,1 et 0,8.

Le sel métallique doit avoir une température de fusion relativement basse, notamment inférieure à sa température de décomposition. La température de fusion du sel métallique est comprise entre 20 et 100°C, et de préférence entre 40 et 60°C.

Le sel métallique comprend au moins un métal du groupe VIII. Le métal du groupe VIII présent dans le sel est préférentiellement choisi parmi le nickel et le cobalt.

De manière préférée le sel métallique est hydraté. De manière préférée, le sel métallique est un sel de nitrate hydraté. De manière préférée, le sel métallique est choisi parmi le nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, point de fusion $T = 56,7^\circ\text{C}$) et le nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, point de fusion $T = 55,0^\circ\text{C}$), pris seul ou en mélange.

Le rapport molaire (métal du groupe VIII)/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6.

De préférence, on choisit la combinaison des métaux nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène, de nickel et de molybdène, de nickel et de tungstène ou d'une combinaison nickel-molybdène-tungstène.

Il est bien connu qu'il est avantageux d'ajouter du phosphore dans les catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. En effet, le phosphore ne présente aucun caractère catalytique mais accroît l'activité catalytique de la phase active par la formation d'hétéropolyanions qui accroît la dispersion des éléments dans le support.

Lorsqu'on utilise comme acide métallique hydraté l'acide phosphomolybdique hydraté ou l'acide phosphotungstique hydraté, du phosphore est introduit dans le catalyseur avec l'acide métallique hydraté. Dans le cas de l'acide phosphomolybdique hydraté, le rapport P/Mo est de 0,08. Dans le cas de l'acide phosphotungstique hydraté, le rapport molaire de P/W est de 0,08.

Lorsqu'on souhaite augmenter le rapport molaire P/(métal du groupe VIB) pour in fine augmenter l'activité catalytique, on peut ajouter à la pâte obtenu à l'étape a) un composé de phosphore sous forme solide, notamment l'acide phosphorique. L'acide phosphorique a un point de fusion de 42°C . Ainsi, selon une troisième variante, l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec de l'acide phosphorique.

Le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,1 et 0,9, et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,8.

5 L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage pour améliorer leur activité a été préconisé par l'Homme du métier, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés additivés». L'introduction d'un composé organique permet d'augmenter la dispersion de la phase active. L'ajout d'un composé organique peut également être
10 effectué dans le procédé de préparation selon l'invention lorsque le composé organique est sous forme solide.

Ainsi, selon une quatrième variante, l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre dont la température de fusion dudit composé organique est comprise entre 20 et 100°C.

15 Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

20 Parmi les composés organiques comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre et ayant une température de fusion comprise entre 20 et 100°C, on choisira de préférence, l'acide maléique, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone.

25 Le rapport molaire composé organique/métal du groupe VIB (contenu dans l'acide métallique hydraté) est compris entre 0,01 et 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 et 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 2 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1,5 mol/mol.

Après l'étape b) on obtient ainsi une pâte qui comprend au moins un métal du groupe VIB sous forme d'acide métallique hydraté et un précurseur d'alumine. Elle peut aussi contenir en plus au moins un métal du groupe VIII sous forme de sel métallique et/ou de l'acide phosphorique et/ou un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

Etape c) : Chauffage sous agitation

Selon l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, on chauffe sous agitation la pâte contenant l'acide métallique hydraté obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre la température de fusion dudit acide métallique et 100°C.

10 L'étape c) est avantageusement effectuée à pression atmosphérique. L'étape c) est généralement effectuée entre 5 minutes et 12 heures, de manière préférée entre 5 minutes et 4 heures.

Selon l'étape c), l'agitation (homogénéisation mécanique) du mélange peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeurs convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs statiques. De manière très préférée, l'étape c) est effectuée dans un malaxeur tel que décrit à l'étape a). La vitesse de rotation dudit malaxeur est généralement comprise entre 0,5 et 200 tours/minute, de préférence entre 5 et 100 tours par minute. Elle peut être identique ou différente à la vitesse utilisée dans l'étape a). Généralement elle est identique.

20 Etape c') : Ajout d'une solution basique (optionnelle)

Selon l'étape c') du procédé de préparation selon l'invention, on met optionnellement en contact ladite pâte obtenue à l'étape c) avec une solution aqueuse contenant une base.

La base est choisi parmi l'ammoniaque, une mono-alkylamine, une di-alkylamine, une tri-alkylamine, un hydroxyde de tetra-alkylammonium.

25 La quantité de base ajoutée est telle qu'elle permet de neutraliser partiellement ou totalement la pâte. Le rapport molaire : « nombre de moles de base ajoutée à l'étape c') divisé par nombre de moles d'acide présent à l'étape a) » est généralement compris entre 0,1 et 2, de préférence entre 0,4 et 1.

La mise en contact peut se faire par toute méthode connue de l'Homme du métier. De manière préférée, on pourra employer des mélangeurs convectifs, des mélangeurs à tambour ou des mélangeurs statiques. De manière très préférée, l'étape c') est effectuée dans un malaxeur tel que décrit à l'étape a). La vitesse de rotation dudit malaxeur est
5 généralement comprise entre 0,5 et 200 tours/minute, de préférence entre 5 et 100 tours par minute. Elle peut être identique ou différente à la vitesse utilisée dans l'étape a) ou c). Généralement elle est identique.

L'étape c') peut être effectuée à une température comprise entre 5°C et 100°C, de préférence entre 15°C et 60°C. Elle est de préférence effectuée à température ambiante.

10 Etape d) : Mise en forme

Selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on met en forme la pâte obtenue à l'étape c) ou éventuellement à l'étape c').

La mise en forme peut être effectuée selon toute technique connue de l'homme du métier. Elle est généralement effectuée par extrusion.

15 De préférence, ladite la pâte obtenue à l'étape c) est mise en forme par extrusion sous forme d'extrudés de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm et de préférence 0,8 et 3,2 mm et de manière particulièrement préférée comprise entre 1,0 et 2,5 mm.

La forme des extrudés peut être cylindrique, trilobe ou quadrilobe.

Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur est composé d'extrudés trilobés ou
20 quadrilobés de taille comprise entre 1,0 et 2,5 mm de diamètre.

Etape e) : Séchage

Selon l'étape e) du procédé selon l'invention, on sèche la pâte mise en forme à une température inférieure à 200°C pour obtenir un catalyseur séché.

L'étape e) de séchage est effectuée à une température inférieure à 200°C, avantageusement
25 comprise entre 100°C et inférieure à 200°C, de préférence entre 50°C et 180°C, de manière plus préférée entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C.

La température de séchage de l'étape e) est en règle générale plus élevée que la température de chauffage de l'étape c). De préférence, la température de séchage de l'étape e) est au moins de 10 °C plus élevée que la température de chauffage de l'étape c).

5 L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De
10 manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures.

15 Etape f) : calcination

Selon l'étape f) du procédé selon l'invention, on calcine le catalyseur séché à une température comprise entre 200 et 1000°C.

L'étape f) de calcination est effectuée à une température comprise entre 200 et 1000°C, de préférence entre 300 et 900°C et de manière encore plus préférée entre 500°C et 850°C.

20 De préférence, l'étape de calcination a une durée comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures.

Elle est généralement effectuée sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air par exemple).

Elle peut être effectuée en présence d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% volume d'eau.

25 Dans le cas où de l'eau serait ajoutée, le contact avec la vapeur d'eau peut se dérouler à pression atmosphérique (aussi appelé steaming selon la terminologie anglo-saxonne). En cas de steaming, 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 calcination permet la transition du précurseur d'alumine vers l'alumine finale. Après ce traitement, la phase active se trouve ainsi sous forme oxyde, les
5 hétéropolyanions sont ainsi transformés en oxydes. De même, le catalyseur ne contient plus ou très peu de composé organique lorsqu'il a été calciné. Cependant l'introduction du composé organique lors de sa préparation a permis d'augmenter la dispersion de la phase active menant ainsi à un catalyseur plus actif.

10 Etape g) d'imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation via post-imprégnation (optionnelle)

Selon une variante, il peut être avantageux dans certain cas d'ajouter au catalyseur obtenu selon l'étape f) du procédé de préparation selon l'invention, au moins un des précurseurs métalliques supplémentaires par imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation (post-imprégnation classique). On peut également ajouter du phosphore ou un composé
15 organique.

Cette étape d'imprégnation classique a l'avantage de pouvoir utiliser des précurseurs métalliques ou des composés organiques qui ne sont pas accessibles via la technique du milieu fondu (car sous forme liquide ou ayant une température de fusion trop haut).

Ainsi, selon une variante, l'étape f) de calcination peut être suivie d'une étape d'imprégnation
20 g) à l'aide d'une solution d'imprégnation et dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un métal du groupe VIB et/ou un métal du groupe VIII et/ou du phosphore et/ou un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

Dans ce cas, le métal du groupe VIB, lorsqu'il est introduit, est préférentiellement choisi
25 parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII lorsqu'il est introduit, est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux métaux. De préférence, on choisit la combinaison des métaux nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très

préférée la phase active est constituée de cobalt et de molybdène, de nickel et de molybdène, de nickel et de tungstène ou d'une combinaison nickel-molybdène-tungstène.

Le métal du groupe VIB introduit et/ou le métal du groupe VIII introduit peuvent être identiques ou non aux métaux déjà présents dans le catalyseur issu de l'étape f).

- 5 A titre d'exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type
- 10 Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.

- Les précurseurs de tungstène qui peuvent être utilisés sont également bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de tungstène, on peut utiliser les oxydes
- 15 et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les
- 20 sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.

Les précurseurs de cobalt qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée.

- 25 Les précurseurs de nickel qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de nickel et l'hydroxycarbonate de nickel sont utilisés de manière préférée.

Dans ce cas, le rapport molaire (métal du groupe VIII)/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6.

On peut également introduire du phosphore dans la solution d'imprégnation.

Le précurseur de phosphore préféré est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) métal/métaux du groupe VIB sous la
5 forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.

Dans ce cas, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal du groupe VIB est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,1 et 1,0 mol/mol.

10 On peut également introduire un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre dans la solution d'imprégnation.

La fonction des additifs ou composés organiques est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés. Ledit composé organique est préférentiellement imprégné sur ledit catalyseur après solubilisation en solution aqueuse ou non aqueuse.

15 Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

20 Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester ou carbonate ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par
25 l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide

tartrique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovalérique, un succinate de dialkyle C1-C4, et plus particulièrement le succinate de diméthyle, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le
5 glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le carbonate de propylène, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, le 2-furoate de méthyle, l'alcool furfurylique (aussi connu sous le nom furfuranol), l'acétate de furfuryle, l'acide
10 ascorbique, le lactate de butyle, le butyryllactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, et la 5-méthyl-2(3H)-furanone.

Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les
15 composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

20 Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe
25 constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la
30 bicine, la tricine, le cyanoacétate de 2-méthoxyéthyle, la 1-éthyl-2-pyrrolidinone, la 1-vinyl-2-

pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 1-méthyl-2-pipéridinone, la 1-acétyl-2-azépanone, la 1-vinyl-2-azépanone et l'acide 4-aminobutanoïque.

Le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les
5 composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction thiol, thioéther, sulfone ou sulfoxyde. A titre d'exemple, le composé organique contenant du soufre peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, le 2,2'-thiodiéthanol, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, un dérivé sulfoné d'un benzothiophène ou un dérivé sulfoxydé d'un benzothiophène, le 3-(méthylthio)propanoate de
10 méthyle et le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle.

De préférence, le composé organique contient de l'oxygène, de manière préférée il est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA), l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le succinate de diméthyle, le glucose, le
15 fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde (aussi connu sous le nom furfural), le 5-hydroxyméthylfurfural (aussi connu sous le nom 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde ou 5-HMF), le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le lactate de butyle, le
20 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.

25 Dans ce cas, le rapport molaire du composé organique ajouté par métal du groupe VIB est compris entre 0,01 et 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 et 3 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,05 et 2 mol/mol et de manière très préférée, compris entre 0,1 et 1,5 mol/mol.

Lorsque plusieurs composés organiques sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des composés organiques présents.

L'étape d'imprégnation g) à l'aide d'une solution d'imprégnation et dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un métal du groupe VIB et/ou un métal du groupe VIII et/ou du phosphore et/ou un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre peut être réalisée soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tout autre moyen connu de l'Homme du métier.

L'imprégnation à l'équilibre (ou en excès), consiste à immerger le support ou le catalyseur dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support ou du catalyseur en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support ou catalyseur. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support ou catalyseur. La maîtrise de la quantité d'éléments déposés est assurée par la mesure préalable d'une isotherme d'adsorption qui relie la concentration des éléments à déposer contenus dans la solution à la quantité des éléments déposés sur le solide en équilibre avec cette solution.

L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec permet de déposer sur un support ou catalyseur donné l'intégralité des métaux et additifs contenus dans la solution d'imprégnation.

Toute solution d'imprégnation décrit ci-dessus peut comprendre tout solvant protique polaire connu de l'homme du métier. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire, par exemple choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, et l'eau. De manière préférée, la solution d'imprégnation comprend un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol en tant que solvants afin de faciliter l'imprégnation du composé contenant un métal du groupe VIB (et éventuellement du composé contenant un métal du groupe VIII et/ou du phosphore et/ou du composé organique) sur le catalyseur. De préférence, le solvant utilisé dans la solution d'imprégnation est constitué d'eau ou d'un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol.

Dans un mode de réalisation possible, le solvant peut être absent dans la solution d'imprégnation. Dans ce cas, l'acide phosphorique joue également le rôle de solvant.

L'étape d'imprégnation g) à l'aide d'une solution d'imprégnation peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnation en excès de solution ou de préférence par une
5 ou plusieurs imprégnation à sec et de manière très préférée par une seule imprégnation à sec dudit catalyseur, à l'aide de la solution d'imprégnation.

L'étape d'imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation comporte plusieurs modes de mises en œuvre. Ils se distinguent notamment par le moment de l'introduction du composé organique lorsqu'il est présent et qui peut être effectuée soit en même temps que
10 l'imprégnation du métal du groupe VIB (co-imprégnation), soit après (post-imprégnation), soit avant (pré-imprégnation). De plus, on peut combiner les modes de mise en œuvre. De préférence, on effectue une co-imprégnation.

Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse mûrir le support imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de se disperser de manière
15 homogène au sein du support.

Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence
20 comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.

Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est suivie d'une étape de séchage intermédiaire et optionnellement d'une étape de calcination telles que décrites ci-dessous.

Après l'étape d'imprégnation g), on effectue une étape de séchage h). L'étape de séchage h)
25 est effectuée à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 100°C et inférieure à 200°C, de préférence entre 50°C et 180°C, de manière plus préférée entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C.

L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De
5 manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée
10 comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures.

Lorsqu'un composé organique est présent, le catalyseur est de préférence séché sans étape de calcination ultérieure. Dans ce cas, le séchage est de préférence conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids du composé organique introduit, de
15 préférence cette quantité est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur. Le carbone restant est mesuré par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

Selon une variante, à l'issue de l'étape de séchage, on obtient alors un catalyseur séché, qui sera de préférence soumis à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en
20 œuvre ultérieure en procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

Selon une autre variante, le catalyseur séché peut être soumis à une étape de calcination i). L'étape de calcination i) est effectuée à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence comprise entre 250°C et 550°C, sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air par exemple). La durée de la
25 calcination est généralement comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures.

Etape de sulfuration (étape optionnelle)

Avant son utilisation pour la réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, il est avantageux de transformer le catalyseur obtenu selon le procédé selon l'invention en un

catalyseur sulfuré afin de former son espèce active. Cette étape d'activation ou de sulfuration s'effectue par les méthodes bien connues de l'Homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou
5 dehors du réacteur) du réacteur du procédé selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C, et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape f), ou optionnellement issu de l'étape h) de séchage ou issu de l'étape i) de calcination, est donc avantageusement soumis à une étape de sulfuration.

10 Les agents sulfurants sont le gaz H₂S, le soufre élémentaire, le CS₂, les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à 400°C contenant des composés soufrés ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par
15 exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tel que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol) et les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure. Le catalyseur peut également être sulfuré par le soufre contenu dans la charge à désulfurer. De manière préférée, le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'un agent sulfurant et d'une charge hydrocarbonée. De
20 manière très préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'une charge hydrocarbonée additivée de disulfure de diméthyle.

Catalyseur

Après l'étape f), on obtient le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage qui comprend au moins un métal du groupe VIB et un support comprenant de l'alumine. Il peut
25 en plus comprendre au moins un métal du groupe VIII et/ou du phosphore, et/ou un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

La teneur totale en métal du groupe VIB (introduit par l'acide métallique hydraté et éventuellement complété par une imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation comprenant un métal du groupe VIB en post-imprégnation) présent dans le catalyseur est

comprise entre 5 et 55 % poids, de préférence entre 10 et 50 % poids, et de manière plus préférée entre 25 et 45 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur.

5 La teneur totale en métal du groupe VIII, lorsqu'il est présent, (introduit par le sel métallique ou par une imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation comprenant un métal du groupe VIII en post-imprégnation) présent dans le catalyseur est comprise entre 1 et 23 % poids, de préférence entre 2 et 18 % poids, et de manière plus préférée entre 5 et 15 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur.

10 Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6.

Optionnellement, le catalyseur peut présenter en outre une teneur totale en phosphore (introduit par l'acide phosphorique à l'étape b) ou par une imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation comprenant de l'acide phosphorique en post-imprégnation) présent dans le catalyseur généralement comprise entre 0,1 et 20% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur, de préférence comprise entre 0,2 et 15% poids de P_2O_5 , de manière très préférée comprise entre 0,3 et 11% poids de P_2O_5 . Par exemple, le phosphore présent dans le catalyseur est combiné avec le métal du groupe VIB et éventuellement avec également le métal du groupe VIII sous la forme d'hétéropolyanions.

20 Par ailleurs, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,1 et 0,9, et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,8.

25 Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans le catalyseur sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.

La teneur totale en composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre présent dans le catalyseur après séchage est généralement comprise entre 1 et 30 % poids, de préférence entre 1,5 et 25% poids, et de manière plus préférée entre 2 et 20 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

Le support comprend de l'alumine. De préférence, il contient plus de 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support et, de façon générale, il contient uniquement de l'alumine. De préférence, l'alumine est l'alumine gamma. Selon une variante particulièrement préférée, le support est constitué d'alumine gamma.

- 5 Dans un autre cas préféré, le support est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support. La teneur en silice dans le support est d'au plus 50% poids par rapport au poids total du support, le plus souvent inférieure ou égale à 45% poids, de préférence inférieure ou égale à 40%. La silice peut être introduite sous forme de précurseurs lors de l'étape a) de mélange (malaxage). Selon une autre variante
10 particulièrement préférée, le support est constitué de silice-alumine.

- Le support comprenant de l'alumine peut aussi avantageusement contenir en outre de 0,1 à 80% poids, de préférence de 0,1 à 49% poids de zéolithe par rapport au poids total du support. Dans ce cas, toutes les sources de zéolithe et toutes les méthodes de préparations associées connues de l'Homme du métier peuvent être incorporées. De préférence, la
15 zéolithe est choisie parmi le groupe FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU et BEA, telle que la zéolithe Y et/ou bêta, et de manière particulièrement préférée telle que la zéolithe USY et/ou bêta.

- Le volume poreux du catalyseur est généralement compris entre 0,1 cm³/g et 1,5 cm³/g, de préférence compris entre 0,15 cm³/g et 1,1 cm³/g. Le volume poreux total est mesuré par
20 porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans l'ouvrage Rouquerol F. ; Rouquerol J. ; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids : Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

- 25 Le catalyseur se caractérise par une surface spécifique comprise entre 5 et 400 m²/g, de préférence comprise entre 10 et 350 m²/g, de préférence comprise entre 40 et 350 m²/g, de manière très préférée comprise entre 50 et 300 m²/g. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, méthode décrite dans le même ouvrage cité ci-dessus.

Le catalyseur se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De préférence, il se présente sous forme d'extrudés, de manière particulièrement préférée sous forme d'extrudés trilobes ou quadrilobes.

5 Procédé d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage

Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention dans des procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

10 Le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant.

Le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées est effectué en présence du catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention. Il peut également être effectué en présence d'un mélange du catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention et d'un catalyseur préparé par imprégnation classique, à l'aide
15 d'une solution d'imprégnation, et ceci que ce soit un catalyseur frais, régénéré ou réjuvené.

Lorsque que le catalyseur préparé par imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation est présent, il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support d'oxyde, et optionnellement du phosphore et/ou un composé organique tel que décrits ci-dessus.

20 La phase active et le support du catalyseur préparé par imprégnation à l'aide d'une solution d'imprégnation peuvent être identiques ou non à la phase active et au support du catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention.

Lorsque le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonée est effectué en présence d'un catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention
25 et d'un catalyseur préparé par imprégnation classique, il peut être réalisé dans un réacteur du type lit fixe contenant plusieurs lits catalytiques.

Dans ce cas, et selon une première variante, un lit catalytique contenant le catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention peut précéder un lit catalytique

contenant le catalyseur préparé par imprégnation classique dans le sens de la circulation de la charge.

Dans ce cas, et selon une deuxième variante, un lit catalytique contenant le catalyseur préparé par imprégnation classique peut précéder un lit catalytique contenant le catalyseur
5 préparé par le procédé de préparation selon l'invention dans le sens de la circulation de la charge.

Dans ce cas, et selon une troisième variante, un lit catalytique peut contenir un mélange d'un catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention et d'un catalyseur par imprégnation classique.

10 Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessous. Elles sont généralement identiques dans les différents lits catalytiques à l'exception de la température qui augmente généralement dans un lit catalytique suite à l'exothermie des réactions d'hydrodésulfuration.

Lorsque le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonée est
15 effectué en présence d'un catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention et d'un catalyseur préparé par imprégnation classique en plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant, un réacteur peut comprendre un catalyseur préparé par le procédé de préparation selon l'invention alors qu'un autre réacteur peut comprendre un catalyseur préparé par imprégnation classique, ou un mélange d'un catalyseur préparé
20 par le procédé de préparation selon l'invention et d'un catalyseur préparé par imprégnation classique, et ceci dans n'importe quel ordre. On peut prévoir un dispositif d'élimination de l'H₂S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration. Dans ces cas, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessus et peuvent être identiques ou non dans les différents
25 réacteurs.

Le catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'invention et ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration est avantageusement utilisé pour les réactions d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du

gaz naturel, éventuellement en mélanges ou encore à partir d'une coupe hydrocarbonée issue de la biomasse et plus particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodézazotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodémétallation ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.

- 5 Dans ces utilisations, le catalyseur ayant de préférence préalablement subi une étape de sulfuration présente une activité au moins aussi bonne que les catalyseurs de l'art antérieur. Ce catalyseur peut aussi avantageusement être utilisé lors du prétraitement des charges de craquage catalytique ou d'hydrocraquage, ou l'hydrodésulfuration des résidus ou l'hydrodésulfuration poussée des gazoles (ULSD Ultra Low Sulfur Diesel selon la
10 terminologie anglo-saxonne).

- Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges
15 provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou plus généralement des charges issues de la biomasse telles que des huiles végétales, prises seules ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessus, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent également
20 des métaux.

- Les conditions opératoires utilisées dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont généralement les suivantes : le température est avantageusement comprise entre 180 et 450°C, et de préférence entre 250 et 440°C, la pression est avantageusement comprise entre 0,5 et 30
25 MPa, et de préférence entre 1 et 18 MPa, la vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹, et le rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est avantageusement compris entre 50 l/l à 5000 l/l et de préférence 80 à 2000 l/l.

Selon un premier mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement est un procédé d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration (HDS) d'une coupe gazole réalisé en présence d'au moins un catalyseur préparé selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement vise à éliminer les composés soufrés présents dans ladite coupe gazole de façon à atteindre
5 les normes environnementales en vigueur, à savoir une teneur en soufre autorisée jusqu'à 10 ppm. Il permet aussi de réduire les teneurs en aromatiques et en azote de la coupe gazole à hydrotraiter.

Ladite coupe gazole à hydrotraiter contient de 0,02 à 5,0 % poids de soufre. Elle est avantageusement issue de la distillation directe (ou gazole straight run selon la terminologie
10 anglo-saxonne), d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de charges plus lourdes et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite
15 coupe gazole présente préférentiellement au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique.

Le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole est mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre 200 et 400°C, préférentiellement entre 300 et 380°C, une pression totale comprise entre 2 MPa et 10 MPa et plus
20 préférentiellement entre 3 MPa et 8 MPa avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, compris entre 100 et 600 litres par litre et plus préférentiellement entre 200 et 400 litres par litre et une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 1 et 10 h⁻¹, préférentiellement entre 2 et 8 h⁻¹. La
25 VVH correspond à l'inverse du temps de contact exprimée en heure et est définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée liquide par le volume de catalyseur chargé dans l'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement selon l'invention. L'unité réactionnelle mettant en œuvre le procédé d'hydrotraitement de ladite coupe gazole est préférentiellement opérée en lit fixe, en lit mobile ou en lit bouillonnant, de
30 préférence en lit fixe.

Selon un second mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration, hydrodéazotation, hydrogénation des aromatiques) et/ou d'hydrocraquage d'une coupe de distillat sous vide réalisé en présence d'au moins un catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'invention. Ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, autrement appelé procédé de prétraitement d'hydrocraquage ou d'hydrocraquage vise selon les cas à éliminer les composés soufrés, azotés ou aromatiques présents dans ladite coupe distillat de façon à effectuer un prétraitement avant conversion dans des procédés de craquage catalytique ou d'hydroconversion, ou à hydrocraquer la coupe distillat qui aurait éventuellement été prétraitée auparavant si besoin.

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide décrits ci-dessus. Généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C à pression atmosphérique. La charge peut être par exemple des distillats sous vide ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée ou des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch ou encore tout mélange des charges précédemment citées. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C à pression atmosphérique, et mieux encore supérieur à 370°C à pression atmosphérique, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C. La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement supérieure à 200 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10 000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5,0 % poids. La charge peut éventuellement contenir des métaux (par exemple le nickel et vanadium). La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3 000 ppm poids.

Le catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'invention est généralement mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250°C et 480°C, avantageusement

comprise entre 320°C et 450°C, de préférence entre 330°C et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse volumique étant comprise entre 0,1 et 20,0 h⁻¹ et de préférence 0,1-6,0 h⁻¹, de préférence, 0,2-3,0 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure, exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide, soit compris entre 80 et 5 000 l/l et le plus souvent entre 100 et 2 000 l/l. Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C à pression atmosphérique, et mieux inférieurs à 370°C à pression atmosphérique, supérieures à 15% et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%.

Les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide mettant en œuvre les catalyseurs préparés selon le procédé de préparation selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.

Le catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'invention peut être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, ou encore dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'invention.

Selon un troisième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est avantageusement mis en œuvre comme prétraitement dans un procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (ou procédé FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Les conditions opératoires du prétraitement en termes de gamme de température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire sont généralement identiques à celles décrites ci-dessus pour les procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de distillats sous vide. Le procédé FCC peut être exécuté de manière

classique connue des Hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. On trouvera par exemple une description sommaire du craquage catalytique dans ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 à 64.

- 5 Selon un quatrième mode d'utilisation, ledit procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage selon l'invention est un procédé d'hydrotraitement (notamment hydrodésulfuration) d'une coupe d'essence en présence d'au moins un catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'invention.

- 10 Contrairement à d'autres procédés d'hydrotraitement, l'hydrotraitement (notamment l'hydrodésulfuration) des essences doit permettre de répondre à une double contrainte antagoniste : assurer une hydrodésulfuration profonde des essences et limiter l'hydrogénation des composés insaturés présents afin de limiter la perte d'indice d'octane.

- 15 La charge est généralement une coupe d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation compris entre 30 et 260°C. De préférence, cette coupe d'hydrocarbures est une coupe du type essence. De manière très préférée, la coupe essence est une coupe essence oléfinique issue par exemple d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne).

- 20 Le procédé d'hydrotraitement consiste à mettre en contact la coupe d'hydrocarbures avec le catalyseur préparé selon le procédé de préparation selon l'invention et de l'hydrogène dans les conditions suivantes: à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence comprise entre 230 et 330°C, à une pression totale comprise entre 1 et 3 MPa, de préférence comprise entre 1,5 et 2,5 MPa, à une Vitesse Volumique Horaire (VVH), définie comme étant le débit volumique de charge rapporté au volume de catalyseur, comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence comprise entre 2 et 6 h⁻¹ et à un rapport volumique 25 hydrogène/charge essence compris entre 100 et 600 NI/l, de préférence compris entre 200 et 400 NI/l.

Le procédé d'hydrotraitement des essences peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe ou du type lit bouillonnant. Si le procédé est mis en œuvre au moyen d'au moins deux réacteurs en série, il est possible de prévoir un dispositif d'élimination de

H_2S de l'effluent issu du premier réacteur d'hydrodésulfuration avant de traiter ledit effluent dans le deuxième réacteur d'hydrodésulfuration.

Exemples

Exemple 1 : Préparation du catalyseur comalaxé C1 de référence

- 5 25,7 g de poudre de boehmite (perte au feu de cette poudre : 32 %) sont introduits dans la cuve d'un malaxeur bras en Z. La rotation des bras, à une vitesse de 15 tours par minute, est mise en route tandis que 26,1 g d'une solution d'acide phosphomolybdique (concentration de la solution : 122 g de Mo/kg) et 170 mg d'acide nitrique dilué dans 2,1 mL d'eau sont ajoutés en deux minutes. La vitesse de rotation est alors fixée à 25 tours par minute pendant 30
- 10 minutes.

La pâte obtenue est collectée et extrudée au travers d'une filière cylindrique de diamètre 2 mm. Les jonc obtenus sont séchés en étuve à 80°C pendant 4h puis calcinés dans un four à moufle à 540°C pendant 4h. On obtient ainsi le catalyseur C1 qui contient 22%pds en MoO_3 .

15 Exemple 2 : Préparation du catalyseur comalaxé C2 conforme à l'invention

- 27,81 g de poudre de boehmite (perte au feu de cette poudre : 32 %) sont introduits dans la cuve d'un malaxeur bras en Z. La rotation des bras, à une vitesse de 15 tours par minute, est mise en route tandis que 189 mg d'acide nitrique dilué dans 16,9 mL d'eau sont ajoutés en deux minutes. La vitesse de rotation est alors fixée à 25 tours par minute, ce qui permet le
- 20 passage en pâte.

Après 10 minutes de malaxage, 7,19 g d'acide phosphomolybdique hydraté $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (PMA), dont le point de fusion est de 85°C, sont ajoutés dans la cuve. Le chauffage de la cuve du malaxeur est mis en route avec la température de consigne de 85°C et le malaxage est poursuivi pendant 30 minutes supplémentaires.

- 25 La pâte obtenue est collectée et extrudée au travers d'une filière cylindrique de diamètre 2 mm. Les jonc obtenus sont séchés en étuve à 80°C pendant 4h puis calcinés dans un four à moufle à 540°C pendant 4h. On obtient ainsi le catalyseur C2 qui contient 22%pds en MoO_3 .

Exemple 3 : Préparation du catalyseur C3 conforme à l'invention

26,5 g de poudre de boehmite (perte au feu de cette poudre : 32 %) sont introduits dans la cuve d'un malaxeur bras en Z. La rotation des bras, à une vitesse de 15 tours par minute, est mise en route tandis que 180 mg d'acide nitrique dilué dans 16,1 mL d'eau sont ajoutés en
5 deux minutes. La vitesse de rotation est alors fixée à 25 tours par minute, ce qui permet le passage en pâte.

Après 10 minutes de malaxage, 8,53 g de PMA sont ajoutés dans la cuve. Le chauffage de la cuve du malaxeur est mis en route avec la température de consigne de 85°C et le malaxage est poursuivi pendant 30 minutes supplémentaires.

10 La pâte obtenue est collectée et extrudée au travers d'une filière cylindrique de diamètre 2 mm. Les jonc obtenus sont séchés en étuve à 80°C pendant 4h puis calcinés dans un four à moufle à 540°C pendant 4h. On obtient ainsi le catalyseur C3 qui contient 26%pds en MoO₃.

Exemple 4 : Préparation du catalyseur C4 conforme à l'invention

15 18,96 g de poudre de boehmite (perte au feu de cette poudre : 32 %) sont introduits dans la cuve d'un malaxeur bras en Z. La rotation des bras, à une vitesse de 15 tours par minute, est mise en route tandis que 129 mg d'acide nitrique dilué dans 12,4 mL d'eau sont ajoutés en deux minutes. La vitesse de rotation est alors fixée à 25 tours par minute, ce qui permet le passage en pâte.

20 Après 10 minutes de malaxage, 16,04 g de PMA sont ajoutés dans la cuve. Le chauffage de la cuve du malaxeur est mis en route avec la température de consigne de 85°C et le malaxage est poursuivi pendant 30 minutes supplémentaires.

La pâte obtenue est collectée et extrudée au travers d'une filière cylindrique de diamètre 2 mm. Les jonc obtenus sont séchés en étuve à 80°C pendant 4h puis calcinés dans un four
25 à moufle à 540°C pendant 4h. On obtient ainsi le catalyseur C4 qui contient 48%pds en MoO₃.

Exemple 5 : Préparation du catalyseur C5 conforme à l'invention

24,30 g de poudre de boehmite (perte au feu de cette poudre : 32 %) sont introduits dans la cuve d'un malaxeur bras en Z. La rotation des bras, à une vitesse de 15 tours par minute, est mise en route tandis que 165 mg d'acide nitrique dilué dans 15,5 mL d'eau sont ajoutés en
5 deux minutes. La vitesse de rotation est alors fixée à 25 tours par minute, ce qui permet le passage en pâte.

Après 10 minutes de malaxage, 6,68 g de PMA et 4,02 g de nitrate de cobalt hexahydraté sont ajoutés dans la cuve. Le chauffage de la cuve du malaxeur est mis en route avec la température de consigne de 85°C et le malaxage est poursuivi pendant 30 minutes
10 supplémentaires.

La pâte obtenue est collectée et extrudée au travers d'une filière cylindrique de diamètre 2 mm. Les jonc obtenus sont séchés en étuve à 80°C pendant 4h puis calcinés dans un four à moufle à 540°C pendant 4h. On obtient ainsi le catalyseur C5 qui contient 22%pds de MoO₃ et 4,6%pds de CoO.

15 Exemple 6 : Evaluation des catalyseurs C1 à C6 en hydrogénation du toluène

Les catalyseurs ont été évalués en hydrogénation du toluène en conditions sulfo-réductrices. La charge est constituée de diméthylsulfure (5,9 % pds) et de toluène (20 % pds) en mélange dans le cyclohexane. Les catalyseurs sont pré-sufurés in situ avec la charge de test à une vitesse volumique horaire (VVH) de 4 h⁻¹, un ratio hydrogène sur charge de 450 L/L et
20 une pression de 6 MPa (60 bar). La température est augmentée des conditions ambiantes à 350°C avec une rampe de 2°C min⁻¹. Le test catalytique est ensuite réalisé avec les conditions suivantes : une température de 350°C, une pression de 6 MPa (60 bar), une vitesse volumique horaire (VVH) de 2 h⁻¹, et un ratio hydrogène sur charge de 450 L/L. Les produits de réaction sont analysés en ligne par chromatographie gazeuse. L'activité en
25 hydrogénation du toluène (A Hydro) est exprimée en considérant un ordre 1 selon l'équation suivante et en relatif par rapport à l'activité du catalyseurs C1, 22% pds MoO₃ préparés par comalaxage classique.

$$k_{HYD} = VVH \times \ln \left(\frac{1}{1 - X_{Toluene}} \right)$$

avec $X_{Toluène}$, conversion du toluène par hydrogénation

Les résultats d'activité sont donnés dans le tableau suivant. Ces résultats montrent qu'un catalyseur préparé par comalaxage en fusion avec la même teneur en oxyde de molybdène à 22% pds est plus actif que le catalyseur de référence préparés par comalaxage classique avec une activité de 117.

L'augmentation de la quantité d'oxyde de molybdène par comalaxage en fusion à 26% pds donne une activité de 143.

L'augmentation de la quantité d'oxyde de molybdène par comalaxage en fusion à 48% pds, qui ne serait pas possible par comalaxage classique donne un activité de 235.

Le catalyseur préparé par comalaxage en fusion avec du cobalt et du molybdène donne une activité de 538.

Catalyseur	Malaxage	%MoO ₃ pds	%CoO pds	A Hydro
C1 Référence	classique	22	0	100
C2 Invention	fusion	22	0	117
C3 Invention	fusion	26	0	143
C4 Invention	fusion	48	0	235
C5 Invention	fusion	22	4,6	538

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIB et un support comprenant de l'alumine, la teneur en métal du groupe VIB étant comprise entre 5 et 55 % poids exprimée en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) on mélange un précurseur d'alumine avec une solution aqueuse, contenant optionnellement un acide inorganique, afin d'obtenir une pâte,
 - b) on met en contact ladite pâte obtenue à l'étape a) avec au moins un acide métallique hydraté comprenant au moins un métal du groupe VIB dont la température de fusion dudit acide métallique hydraté est comprise entre 20 et 100°C, pour former une pâte contenant l'acide métallique hydraté, le rapport massique entre ledit acide métallique et ledit précurseur d'alumine étant compris entre 0,05 et 2,2,
 - c) on chauffe sous agitation la pâte contenant l'acide métallique hydraté obtenu à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre la température de fusion dudit acide métallique et 100°C,
 - c') on met optionnellement en contact ladite pâte obtenue à l'étape c) avec une solution aqueuse contenant une base,
 - d) on met en forme la pâte obtenue à l'étape c) ou à l'étape c'),
 - e) on sèche la pâte mise en forme à une température inférieure à 200°C pour obtenir un catalyseur séché,
 - f) on calcine le catalyseur séché à une température comprise entre 200 et 1000°C.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape b) l'acide métallique hydraté est choisi parmi l'acide phosphomolybdique hydraté, l'acide silicomolybdique hydraté, l'acide molybdosilicique hydraté, l'acide phosphotungstique hydraté et l'acide silicotungstique hydraté.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape a) le précurseur d'alumine est de la boehmite.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape a) on ajoute en outre un précurseur de silicium dans le mélange.
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape a) l'acide inorganique est choisi parmi l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape c') la base est choisie parmi l'ammoniaque, une mono-alkylamine, une di-alkylamine, une tri-alkylamine,
10 un hydroxyde de tetra-alkylammonium.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec au moins un sel métallique comprenant au moins un métal du groupe VIII dont la température de fusion dudit sel métallique est comprise entre 20 et 100°C, le rapport molaire (métal du groupe VIII)/(métal du groupe VIB) étant compris
15 entre 0,1 et 0,8.
8. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit sel métallique est un sel de nitrate hydraté.
9. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit sel métallique est choisi parmi le nitrate de nickel hexahydraté, et le nitrate de cobalt hexahydraté, pris seul ou en
20 mélange.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) comprend en outre la mise en contact avec de l'acide phosphorique, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) étant compris entre 0,08 et 1.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) comprend en
25 outre la mise en contact avec un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre dont la température de fusion dudit composé organique est comprise entre 20 et 100°C, le rapport molaire composé organique/métal du groupe VIB étant compris entre 0,01 et 5.

12. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique est choisi parmi l'acide maléique, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le 5-hydroxyméthylfurfural et la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on réalise après l'étape
5 f) une étape d'imprégnation g) à l'aide d'une solution d'imprégnation et dans laquelle on met en contact ledit catalyseur avec une solution d'imprégnation comprenant un métal du groupe VIB et/ou un métal du groupe VIII et/ou du phosphore et/ou un composé organique comprenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, suivi d'une étape de séchage h) à une température inférieure à 200°C et éventuellement d'une étape de
10 calcination i) à une température comprise entre 200°C et 600 °C sous atmosphère inerte ou sous atmosphère contenant de l'oxygène.
14. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé organique est choisi parmi la γ -valérolactone, la 2-acétylbutyrolactone, le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, l'acide éthylènediaminetétra-acétique, l'acide maléique, l'acide
15 malonique, l'acide citrique, l'acide gluconique, le succinate de diméthyle, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, l'acide γ -cétovalérique, le diméthylformamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le carbonate de propylène, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, la bicine, la tricine, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 2-acétylfurane, le 5-méthyl-2-furaldéhyde, l'acide ascorbique, le
20 lactate de butyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, l'acétate de 2-butoxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidinone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,5-pyrrolidinedione, la 5-méthyl-2(3H)-furanone, la 1-méthyl-2-pipéridinone et l'acide 4-aminobutanoïque.
- 25 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est soumis à une étape de sulfuration après l'étape f) ou après les éventuelles étapes h) ou i).
16. Catalyseur obtenu selon le procédé de préparation selon les revendications 1 à 15.
17. Utilisation du catalyseur préparé selon l'une des revendications 1 à 15 dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/084176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 49/04(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; C10G 45/04(2006.01)i; B01J 23/28(2006.01)i; B01J 23/883(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; C10G 45/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G; B01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RU 2694370 C2 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE BYUDZHETNOE OBRAZOVATELNOE UCHREZHDENIE VYS) 12 July 2019 (2019-07-12)	16,17
Y	claims; examples	1-15
Y	US 2017001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 05 January 2017 (2017-01-05)	1-15
	claims; examples	
A	GB 2139913 A (GULF RESEARCH DEVELOPMENT CO) 21 November 1984 (1984-11-21)	1-15
	claims	
A	XUE LIU ET AL. "Drying of Ni/Alumina Catalysts: Control of the Metal Distribution Using Surfactants and the Melt Infiltration Method" INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Vol. 53, No. 14, 09 April 2014 (2014-04-09), pages 5792-5800 DOI: 10.1021/ie500099c ISSN: 0888-5885, XP055716163 page 5793	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search

08 December 2020

Date of mailing of the international search report

16 December 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Van der Poel, Wim

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/084176

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P.E. DE JONGHT.M. EGGENHUISEN. "Melt Infiltration : an Emerging Technique for the Préparation of Novel Functional Nanostructured Materials" <i>ADV. MATER.</i>, Vol. 25, 2013, pages 6672-6690 XP002799810 cited in the application abstract	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/084176

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
RU	2694370	C2	12 July 2019	NONE			
US	2017001863	A1	05 January 2017	KR	101634946	B1	01 July 2016
				US	2017001863	A1	05 January 2017
GB	2139913	A	21 November 1984	CA	1230106	A	08 December 1987
				GB	2139913	A	21 November 1984
				JP	S59230644	A	25 December 1984
				NL	8401563	A	17 December 1984
				US	4547487	A	15 October 1985

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/084176

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G49/04 B01J23/755 B01J37/00 B01J37/02 C10G45/04 B01J23/28 B01J23/883 B01J23/888 C10G45/08 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G B01J Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	RU 2 694 370 C2 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE BYUDZHETNOE OBRAZOVATELNOE UCHREZHDENIE VYS) 12 juillet 2019 (2019-07-12)	16,17
Y	revendications; exemples	1-15
Y	US 2017/001863 A1 (PARK JI CHAN [KR] ET AL) 5 janvier 2017 (2017-01-05)	1-15
A	revendications; exemples	1-15
	GB 2 139 913 A (GULF RESEARCH DEVELOPMENT CO) 21 novembre 1984 (1984-11-21)	1-15
	revendications	
	- / - -	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 décembre 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/12/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Van der Poel, Wim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	XUE LIU ET AL: "Drying of Ni/Alumina Catalysts: Control of the Metal Distribution Using Surfactants and the Melt Infiltration Method", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 53, no. 14, 9 avril 2014 (2014-04-09) , pages 5792-5800, XP055716163, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie500099c page 5793 -----	1-15
A	P.E. DE JONGHT.M. EGGENHUISEN: "Melt Infiltration : an Emerging Technique for the Préparation of Novel Functional Nanostructured Materials", ADV. MATER., vol. 25, 2013, pages 6672-6690, XP002799810, cité dans la demande abrégé -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/084176

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
RU 2694370	C2	12-07-2019	AUCUN

US 2017001863	A1	05-01-2017	KR 101634946 B1 01-07-2016
			US 2017001863 A1 05-01-2017

GB 2139913	A	21-11-1984	CA 1230106 A 08-12-1987
			GB 2139913 A 21-11-1984
			JP S59230644 A 25-12-1984
			NL 8401563 A 17-12-1984
			US 4547487 A 15-10-1985
