

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 022 158

21 N° d'enregistrement national : 14 55415

51 Int Cl⁸ : B 01 J 23/24 (2013.01), B 01 J 23/28, 27/188, 27/19,
35/10, C 10 G 45/04

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.06.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.12.15 Bulletin 15/51.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demander(s) d'extension :

71 Demander(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES — FR.

72 Inventeur(s) : BOUALLEG MALIKA et GUICHARD
BERTRAND.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 CATALYSEUR MESOPOREUX D'HYDROCONVERSION DE RESIDUS ET METHODE DE PREPARATION.

57 L'invention concerne la préparation d'un catalyseur
comprenant:

- un support oxyde majoritairement aluminique calciné ;
- une phase active hydro-déshydrogénante comprenant
au moins un métal du Groupe VIB, éventuellement au moins
un métal du groupe VIII, éventuellement du phosphore,

ledit catalyseur présentant:

- une surface spécifique S_{bet} supérieure à $75 \text{ m}^2/\text{g}$,
- un volume poreux total supérieur ou égal à $0,55 \text{ ml/g}$,
- un diamètre médian mésoporeux supérieur ou égal à
16 nm,

- un volume mésoporeux supérieur ou égal à $0,50 \text{ ml/g}$,
- un volume macroporeux inférieur à 15 % du volume po-
reux total, ledit procédé comprenant au moins:

- a) une première étape de précipitation d'au moins un
précurseur basique et d'au moins un précurseur acide, au
moins un des deux comprenant de l'aluminium, à un pH
compris entre 8,5 et 10,5, avec un taux d'avancement de la
première étape compris entre 5 et 13 %, à une température
comprise entre 20 et 90°C et pendant 2 à 30 minutes;

- b) une étape de chauffage,

- c) une deuxième étape de précipitation par ajout dans la
suspension d'au moins un précurseur basique et d'au moins
un précurseur acide dans lequel au moins un des précur-

seurs basique ou acide comprend de l'aluminium, avec un
pH compris entre 8,5 et 10,5 et un taux d'avancement de la
deuxième étape compris entre 87 et 95 %,.

- d) une étape de filtration;

- e) une étape de séchage,

- f) une étape de mise en forme,

- g) une étape de traitement thermique;

- h) une étape d'imprégnation de la phase active hydro-
déshydrogénante sur le support obtenu à l'étape g).

L'invention concerne enfin le catalyseur mésoporeux ob-
tenu et son utilisation dans les procédés d'hydrotraitement
ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes.

FR 3 022 158 - A1



Domaine technique de l'invention

L'invention concerne des catalyseurs d'hydrotraitement présentant une texture et une
5 formulation favorables à l'hydrodémétallation (HDM), tout en conservant une activité en
hydrodésulfuration (HDS) satisfaisante, leur préparation et leur utilisation. L'invention
consiste en l'utilisation de catalyseurs mésoporeux supportés sur une matrice oxyde
aluminique comprenant au moins un élément du groupe VIB et éventuellement du groupe
10 VIII, ainsi qu'éventuellement l'élément phosphore. On a découvert que ce type de formulation
associée à un support de propriétés texturales spécifiques permet d'obtenir des
performances en hydrodémétallation HDM et hydrodésulfuration HDS maximisées
simultanément, dans un procédé d'hydrotraitement de résidus, notamment en lit fixe, sur des
charges faiblement chargées en métaux.

Art antérieur

Il est connu de l'Homme du métier que l'hydrotraitement catalytique permet, par la mise en
contact d'une charge hydrocarbonée avec un catalyseur dont les propriétés, en termes de
métaux de la phase active et de porosité, sont préalablement bien ajustées, de réduire
20 sensiblement sa teneur en asphaltènes, métaux, soufre et autres impuretés tout en
améliorant le rapport hydrogène sur carbone (H/C) et tout en la transformant plus ou moins
partiellement en coupes plus légères.

Les procédés d'hydrotraitement des résidus en lit fixe (couramment appelé "Resid
25 Desulfurization" unit ou RDS) conduisent à des performances en raffinage élevées :
typiquement ils permettent de produire une coupe de température d'ébullition supérieure à
370 °C contenant moins de 0,5% poids de soufre et moins de 20 ppm de métaux à partir de
charges contenant jusqu'à 5% poids de soufre et jusqu'à 250 ppm de métaux (Ni+V). Les
différents effluents ainsi obtenus peuvent servir de base pour la production de fiouls lourds
30 de bonne qualité et/ou de charges prétraitée pour d'autres unités telles que le craquage
catalytique ("Fluid Catalytic Cracking" selon la terminologie anglo-saxonne). Par contre,
l'hydroconversion du résidu en coupes plus légères que le résidu atmosphérique (gazole et
essence notamment) est en général faible, typiquement de l'ordre de 10-20 %pds. Dans un
tel procédé, la charge, préalablement mélangée à de l'hydrogène, circule à travers plusieurs
35 réacteurs en lit fixe disposés en série et remplis par des catalyseurs. La pression totale est

typiquement comprise entre 100 et 200 bar (10-20 MPa) et les températures entre 340 et 420 °C. Les effluents soutirés du dernier réacteur sont envoyés vers une section de fractionnement.

5 Classiquement, le procédé d'hydrotraitement en lit fixe est constitué d'au moins deux étapes (ou sections). La première étape dite d'hydrodémétallation (HDM) vise principalement à éliminer la majorité des métaux de la charge en utilisant un ou plusieurs catalyseurs d'hydrodémétallation. Cette étape regroupe principalement les opérations d'élimination du vanadium et du nickel et dans une moindre mesure du fer.

10

La seconde étape ou section, dite d'hydrodésulfuration (HDS), consiste à faire passer le produit de la première étape sur un ou plusieurs catalyseurs d'hydrodésulfuration, plus actifs en terme d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation de la charge, mais moins tolérants aux métaux.

15

Pour l'étape d'hydrodémétallation (HDM), le catalyseur doit être apte à traiter des charges riches en métaux et en asphaltènes, tout en ayant un haut pouvoir démétallisant associé à une haute capacité de rétention en métaux et une grande résistance au cokage. Des catalyseurs présentant une distribution poreuse bimodale permettant d'atteindre de forts rendements en hydrodémétallation ont été décrits dans le brevet US 5 221 656. L'avantage d'une telle distribution poreuse est aussi mise en avant dans les brevets US 5 089 463 et US 7 119 045. La phase active initiale du catalyseur placé dans l'étape d'hydrodémétallation est généralement constituée de nickel et de molybdène, et éventuellement de dopants tels que le phosphore. Cette phase active est connue pour être plus hydrogénante qu'une phase constituée de cobalt et de molybdène, aussi utilisée parfois, et permet donc de limiter la formation de coke dans la porosité et ainsi la désactivation.

25

Pour l'étape d'hydrodésulfuration (HDS), le catalyseur doit présenter un fort potentiel hydrogénolysant de manière à réaliser un raffinage profond des produits : désulfuration, poursuite de la démétallation, abaissement du carbon conradson (CCR) et de la teneur en asphaltènes. Un tel catalyseur se caractérise par un faible volume macroporeux (US 6 589 908). De plus, on apprend dans le brevet US 4 818 743 que la distribution poreuse peut être monopopulée entre 1 et 13 nm ou bipopulée avec une différence relative entre les deux populations qui peut varier de 1 à 20 nm comme dans le brevet US 6 589 908. La phase

30

active du catalyseur placé dans l'étape d'hydrodésulfuration est généralement constituée de cobalt et de molybdène, comme cela est décrit dans le brevet US 6 332 976.

5 Lorsque la teneur en métaux dans la charge est trop importante (supérieure à 250 ppm) et/ou lorsque une conversion importante (transformation de la fraction lourde 540°C⁺ (ou 370°C⁺) en une fraction plus légère 540°C⁻ (ou 370°C⁻) est recherchée, des procédés d'hydrotraitement en lit bouillonnant sont préférés. Dans ce type de procédé (cf M.S. Rana et al., Fuel 86 (2007), p.1216), les performances en purification sont moindres que celles des procédés RDS, mais l'hydroconversion de la fraction résidu est élevée (de l'ordre de 45-85
10 % en volume). Les températures importantes mises en jeu, comprises entre 415 et 440 °C, contribuent à cette hydroconversion élevée. Les réactions de craquage thermique sont en effet favorisées, le catalyseur n'ayant pas en général une fonction d'hydroconversion spécifique. De plus, les effluents formés par ce type de conversion peuvent présenter des problèmes de stabilité (formation de sédiments).

15

Pour l'hydrotraitement de résidus, le développement de catalyseurs polyvalents, performants et stables est donc indispensable.

20 Pour des procédés en lit bouillonnant, la demande de brevet WO 2010/002699 enseigne notamment qu'il est avantageux d'utiliser un catalyseur dont le support présente un diamètre de pore médian compris entre 10 et 14 nm et dont la distribution est étroite. Il y est précisé que moins de 5% du volume poreux doit être développé dans les pores de taille supérieure à 21 nm et de la même manière, moins de 10 % du volume doit être observé dans les petits pores de tailles inférieure à 9 nm. Le brevet US 5 968 348 confirme la préférence d'utilisation
25 d'un support dont la mésoporosité reste voisine de 11 à 13 nm, avec éventuellement la présence de macropores et une surface BET élevée, ici au moins 175 m²/g.

Pour des procédés en lit fixe, le brevet US 6 780 817 enseigne qu'il est nécessaire d'utiliser un support de catalyseur qui présente au moins 0,32 ml/g de volume macroporeux pour un
30 fonctionnement stable en lit fixe. Un tel catalyseur présente de plus un diamètre médian, dans les mésopores, de 8 à 13 nm et une surface spécifique élevée d'au moins 180 m²/g.

Le brevet US 6 919 294 décrit aussi l'utilisation de support dit bimodaux, donc méso et macroporeux, avec l'utilisation de forts volumes macroporeux, mais avec un volume mésoporeux limité à 0,4 ml/g au plus.

5 Les brevets US 4 976 848 et US 5 089 463 décrivent un catalyseur d'hydrodémétallation et hydrodésulfuration de charges lourdes comprenant une phase active hydrogénante à base de métaux des groupes VI et VIII et un support inorganique oxyde réfractaire, le catalyseur ayant précisément entre 5 et 11 % de son volume poreux sous forme de macropores et des mésopores de diamètre médian supérieur à 16,5 nm.

10

Le brevet US 7 169 294 décrit un catalyseur d'hydroconversion de charges lourdes, comprenant entre 7 et 20% de métal du groupe VI et entre 0,5 et 6% poids de métal du groupe VIII, sur un support aluminique. Le catalyseur a une surface spécifique comprise entre 100 et 180 m²/g, un volume poreux total supérieur ou égal à 0,55 ml/g, au moins 50 %
15 du volume poreux total est compris dans les pores de taille supérieure à 20 nm, au moins 5 % du volume poreux total est compris dans les pores de taille supérieure à 100 nm, au moins 85 % du volume poreux total étant compris dans les pores de taille comprise entre 10 et 120 nm, moins de 2 % du volume poreux total étant contenu dans les pores de diamètre supérieur à 400 nm, et moins de 1 % du volume poreux total étant contenu dans les pores
20 de diamètre supérieur à 1000 nm.

De nombreux développements portent notamment sur l'optimisation de la distribution poreuse du catalyseur ou de mélanges de catalyseurs par l'optimisation du support aluminique de catalyseur.

25

Ainsi le brevet US 6 589 908 décrit par exemple un procédé de préparation d'une alumine caractérisée par une absence de macropores, moins de 5 % du volume poreux total constitué par les pores de diamètre supérieur à 35 nm, un haut volume poreux supérieur à 0,8 ml/g, et une distribution de mésopores bimodale dans laquelle les deux modes sont
30 séparés par 1 à 20 nm et le mode poreux primaire étant plus grand que le diamètre médian poreux. A cet effet, le mode de préparation décrit met en œuvre deux étapes de précipitation de précurseurs d'alumine dans des conditions de température, pH et débits bien contrôlées. La première étape opère à une température comprise entre 25 et 60 °C, un pH compris entre 3 et 10. La suspension est ensuite chauffée jusqu'à une température comprise entre 50 et

90°C. Des réactifs sont de nouveau ajoutés à la suspension, qui est ensuite lavée, séchée, mise en forme et calcinée pour former un support de catalyseur. Ledit support est ensuite imprégné par une solution de phase active pour obtenir un catalyseur d'hydrotraitement ; un catalyseur d'hydrotraitement de résidus sur un support monomodal mésoporeux de diamètre médian poreux autour de 20 nm est décrit.

Le brevet US 7 790 652 décrit des catalyseurs d'hydroconversion pouvant être obtenus par coprécipitation d'un gel d'alumine, puis introduction de métaux sur le support obtenu par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par imprégnation. Le catalyseur obtenu a une distribution monomodale mésoporeuse avec un diamètre médian mésoporeux compris entre 11 et 12,6 nm et une largeur de distribution poreuse inférieure à 3,3 nm.

Au vu de l'art antérieur, il semble très difficile d'obtenir un catalyseur présentant à la fois un fort volume poreux total, un fort volume mésoporeux couplé à un volume macroporeux minimal, un diamètre médian des mésopores très élevé, et une phase active hydro-déshydrogénante. Par ailleurs, l'augmentation de la porosité se fait souvent au détriment de la surface spécifique, et de la résistance mécanique.

De manière surprenante, la demanderesse a découvert qu'un catalyseur préparé à partir d'une alumine résultant de la calcination d'un gel d'alumine spécifique présentant une dispersibilité faible, par imprégnation d'une phase active hydro-déshydrogénante sur l'alumine calcinée présentait une structure poreuse particulièrement intéressante tout en ayant une teneur en phase active adaptée pour l'hydrotraitement de charges lourdes, notamment pour les réactions d'hydrodémétallation.

25

Objets de l'invention

La présente invention concerne la préparation d'un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VI B, éventuellement au moins un élément du groupe VIII et éventuellement l'élément phosphore supportés sur un support oxyde aluminique présentant des propriétés texturales particulières, notamment un volume poreux total élevé (supérieur ou égal à 0,50 ml/g) et un diamètre médian des mésopores élevé (supérieur ou égal à 16 nm), sa surface spécifique BET restant par ailleurs supérieure à 75 m²/g, de manière préférée supérieure à 100 m²/g,

30

ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 5 a) une première étape de précipitation, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide dans lequel au moins un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, à un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 , le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 5 et 13 %, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de
- 10 préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90°C et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes ;
- b) une étape de chauffage de la suspension;
- c) une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage b) par ajout dans la suspension d'au moins un précurseur basique et d'au moins
- 15 un précurseur acide dans lequel au moins un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium étant réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 87 et 95 %, le taux d'avancement
- 20 étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation ; d) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape c) de deuxième précipitation pour obtenir un gel d'alumine ;
- e) une étape de séchage dudit gel d'alumine obtenu à l'étape d) pour obtenir une poudre ;
- 25 f) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape e) pour obtenir un matériau cru ;
- g) une étape de traitement thermique du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape f) pour obtenir un support oxyde aluminique ;
- h) une étape d'imprégnation de la phase active hydro-déshydrogénante sur ledit support
- 30 oxyde aluminique.

Un avantage de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur imprégné sur un support oxyde aluminique mésoporeux amorphe à partir d'un gel d'alumine spécifique préparé selon un procédé comprenant au moins une étape de précipitation d'au

35 moins un précurseur d'aluminium dans laquelle entre 5 et 13 % poids d'alumine seulement

sont formés à la première étape de précipitation, par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue dudit procédé de préparation du gel, ledit gel d'alumine spécifique présentant une dispersibilité avantageusement inférieure à 15%, et de préférence comprise entre 6 et 13%, et de manière très préférée comprise entre 6 et 10%.

5

L'invention concerne également le catalyseur susceptible d'être préparé par le procédé de préparation décrit.

L'invention concerne enfin l'utilisation de ce catalyseur dans les procédés d'hydrotraitement ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes, de préférence pour des charges contenant au plus 50 ppm et de manière très préférée entre 20 et 50 ppm de métaux cumulés, par exemple nickel et vanadium.

15

Description de l'invention

Résumé

L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydroconversion comprenant :

- 20 - un support oxyde majoritairement aluminique calciné ;
- une phase active hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du Groupe VIB de la classification périodique des éléments, éventuellement au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, éventuellement du phosphore,

ledit catalyseur présentant :

- 25 - une surface spécifique S_{BET} supérieure à $75 \text{ m}^2/\text{g}$,
- un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à $0,55 \text{ ml/g}$,
- un diamètre médian mésoporeux en volume supérieur ou égal à 16 nm ,
- un volume mésoporeux tel que mesuré par intrusion au porosimètre à mercure,
30 - un volume macroporeux inférieur à 15 % du volume poreux total ;

ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) une première étape de précipitation, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium,

l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, dans lequel au moins un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 5 et 13%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90 °C et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes ;

b) une étape de chauffage de la suspension à une température comprise entre 40 et 90°C pendant une durée comprise entre 7 minutes et 45 minutes;

c) une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage b) par ajout dans la suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, dans lequel au moins un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 87 et 95 %, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes ;

d) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape c) de deuxième précipitation pour obtenir un gel d'alumine ;

e) une étape de séchage dudit gel d'alumine obtenu à l'étape d) pour obtenir une poudre ;

f) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape e) pour obtenir un matériau cru ;

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

5 h) une étape d'imprégnation de la phase active hydro-déhydrogénante sur ledit support oxyde aluminique.

De préférence, le taux d'avancement de la première étape de précipitation a) est compris entre 6 et 12%, de manière très préférée compris entre 7 et 11%.

10 De préférence, le précurseur basique est l'aluminate de sodium.

De préférence, le précurseur acide est le sulfate d'aluminium.

15 Avantageusement, dans la première étape de précipitation le milieu réactionnel aqueux est de l'eau et ladite étape opère sous agitation, en l'absence d'additif organique.

L'invention concerne également un catalyseur d'hydroconversion mésoporeux susceptible d'être préparé par le procédé ci-dessus.

20 De préférence, ledit catalyseur présente :

- une surface spécifique S_{bet} supérieure à 100 m²/g,
- un diamètre médian mésoporeux en volume supérieur ou égal à 18 nm,
- un volume mésoporeux tel que mesuré par intrusion au porosimètre à mercure, compris entre 0,55 ml/g et 0,85 ml/g
- 25 - un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à 0,60 ml/g,
- un volume macroporeux inférieur à 10 % du volume poreux total
- une absence de micropores.

30 De manière très préférée, le volume macroporeux est inférieur à 5 % du volume poreux total.

De préférence, le catalyseur présente un diamètre médian mésoporeux en volume déterminé par intrusion au porosimètre à mercure compris entre 20 et 25 nm.

35

Avantageusement, la teneur en métal du groupe VI B est comprise entre 6 et 14% poids de trioxyde de métal du groupe VI B par rapport à la masse totale du catalyseur, la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,0 et 5,0 % en poids de l'oxyde de métal du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur, la teneur en élément phosphore est comprise entre 0 à 7% en poids de pentoxyde de phosphore par rapport à la masse totale du catalyseur.

La phase active hydro-déshydrogénante peut être composée de molybdène ou de nickel et de molybdène ou de cobalt et de molybdène.

De préférence, la phase active hydrodéshydrogénante comprend également du phosphore.

L'invention concerne également un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée lourde choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de la distillation directe, les huiles désasphaltées, les résidus issus des procédés de conversions tels que par exemple ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe, en lit bouillonnant ou encore en lit mobile, pris seuls ou en mélange, comprenant la mise en contact de ladite charge avec de l'hydrogène et un catalyseur d'hydroconversion tel que décrit ci-dessus ou préparé selon le procédé de préparation ci-dessus.

Ledit procédé peut être réalisé en partie en lit bouillonnant à une température comprise entre 320 et 450°C, sous une pression partielle d'hydrogène comprise entre 3 MPa et 30 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures avantageusement compris entre 100 et 3000 normaux mètres cubes par mètres cubes.

Ledit procédé peut être réalisé au moins en partie en lit fixe à une température comprise entre 320°C et 450°C, sous une pression partielle en hydrogène comprise entre 3 MPa et 30 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,05 et 5 volume de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures compris entre 200 et 5000 normaux mètres cubes par mètres cubes.

Ledit procédé peut être un procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée lourde de type résidus en lit fixe comprenant au moins :

a) une étape d'hydrodémétallation ;

b) une étape d'hydrodésulfuration ;

dans lequel ledit catalyseur d'hydroconversion est utilisé dans au moins une desdites étapes a) et b).

5

Le procédé peut notamment être un procédé d'hydrotraitement de charge hydrocarbonée lourde de type résidus en lit fixe dans lequel :

- la charge a une teneur cumulée en métaux, initiale ou après hydrotraitement préalable sur un ou plusieurs autres catalyseurs d'hydrodémétallation, inférieure ou égale à 50 ppm ;

10

- et dans lequel ledit catalyseur d'hydroconversion est utilisé dans l'étape d'hydrodémétallation.

Liste des figures

15

Les figures sont présentées à titre illustratif et se rapportent à l'exemple 5.

La Figure 1 présente l'évolution à 300 heures des performances en hydrodémétallation HDM relatives des catalyseurs A1, B1, et C1 sur une charge comprenant un mélange de résidu atmosphérique et de résidu sous vide (RAAM/RSVAL, préalablement hydrotraitée).

20

La Figure 2 présente l'évolution à 300 heures des performances en hydrodésulfuration HDS relatives des catalyseurs A1, B1, et C1 sur une charge comprenant un mélange de résidu atmosphérique et de résidu sous vide (RAAM/RSVAL, préalablement hydrotraitée).

25

Terminologie et techniques de caractérisation

Dans toute la suite du texte, la dispersibilité est définie comme le poids de solide ou gel d'alumine peptisée que l'on ne peut pas disperser par centrifugation dans un tube en polypropylène à 3600G pendant 3 min.

30

Le catalyseur et le support de la présente invention présentent une distribution poreuse spécifique, où les volumes macroporeux et mésoporeux sont mesurés par intrusion de mercure et le volume microporeux est mesuré par adsorption d'azote.

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

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

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

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

15 Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume poreux total de l'alumine ou du support ou du catalyseur, le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », P 1050-5, écrits par Jean Charpin et Bernard
20 Rasneur.

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

Le volume des macropores et des mésopores est mesuré par porosimétrie par intrusion de mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa),
30 utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°.

On fixe à 0,2 MPa la valeur à partir de laquelle le mercure remplit tous les vides intergranulaires, et on considère qu'au-delà le mercure pénètre dans les pores de l'échantillon.

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

5

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

10

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

15

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

20

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

25

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

30

Description détaillée de l'invention

La demanderesse a découvert que la combinaison d'au moins un élément du groupe VI B, éventuellement au moins un élément du groupe VIII et l'élément phosphore avec un oxyde aluminique qui présente simultanément un volume poreux élevé (>0.75 ml/g), un diamètre

- médian des mésopores élevé (supérieur ou égal à 16 nm), et ainsi une surface BET supérieure à 75 m²/g, de préférence supérieure à 100 m²/g, conduit à un catalyseur à propriétés texturales particulières qui présente un gain significatif d'hydrodémétallation dans un procédé en lit fixe ou dans un procédé en lit bouillonnant traitant des charges contenant
- 5 avantageusement une teneur de métaux cumulés (nickel et vanadium) inférieure ou égale à 50 ppm. Le support aluminique mésoporeux amorphe provient de la mise en forme d'un gel d'alumine présentant une faible dispersibilité, ledit gel d'alumine étant obtenu par précipitation d'au moins un sel d'aluminium.
- 10 Un gain de stabilité dans le temps important est aussi observé, lorsque l'on utilise le catalyseur sur une charge contenant au plus 50 ppm de métaux, nickel et vanadium cumulés, ou en chargement en aval d'un premier catalyseur d'hydrodémétallation, si la charge résidus est trop fortement chargée.
- 15 Par voie de conséquence, ce type de catalyseur peut aussi être utilisé au sein d'un enchaînement catalytique dans lequel il traite un effluent de résidus contenant initialement plus de 50 ppm de métaux, mais dont le traitement préalable par un ou plusieurs catalyseurs de l'art antérieur conduit à abaisser la teneur en métaux entre 20 et 50 ppm.

20 **Description générale du catalyseur**

Le catalyseur susceptible d'être préparé selon l'invention se présente sous la forme d'un support oxyde majoritairement aluminique calciné sur lequel sont répartis les métaux de la phase active. Le support fait l'objet de caractéristiques spécifiques qui sont décrites ci-après,

25 tout comme, dans une moindre mesure, la phase active et sa formulation. On décrit aussi plus loin, selon l'invention, leur préparation ainsi que l'utilisation du catalyseur dans des procédés d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées lourdes.

Les métaux du groupe VI B sont avantageusement choisis parmi le molybdène et le tungstène, et de préférence ledit métal du groupe VI B est le molybdène.

30

Les métaux du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le fer, le nickel ou le cobalt et on préférera le nickel ou le cobalt, ou une combinaison des deux.

Les quantités respectives en métal du groupe VI B et en métal du groupe VIII sont avantageusement telles que le rapport atomique métal(aux) du groupe VIII sur métal(aux) du groupe VI B (VIII:VI B) soit compris entre 0 :1 et 0,7 :1, de préférence 0.05:1 et 0,7:1, de manière très préférée entre 0,1:1 et 0,6:1 et de manière encore plus préférée entre 0,2:1 et 0,5:1. Ce rapport peut notamment être ajusté selon le type de charge et le procédé utilisé.

Les quantités respectives en métal du groupe VI B et en phosphore sont avantageusement telles que le rapport atomique phosphore sur métal(aux) du groupe VI B (P/VI B) soit compris entre 0,2:1 et 1,0:1, de préférence entre 0,4:1 et 0,9:1 et de manière encore plus préférée entre 0,5;1.0 et 0,85:1.

La teneur en métal du groupe VI B est avantageusement comprise entre 6 et 14% poids de trioxyde d'au moins du métal du groupe VI B par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence entre 7 et 12% et de manière encore plus préférée entre 8 et 11% poids.

La teneur en métal du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0 et 5,0%, de préférence entre 0,4 et 5,0% en poids de l'oxyde d'au moins du métal du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur, de manière très préférée entre 0,6 et 3,7%, et de manière encore plus préférée entre 1,2 et 2,8% poids.

La teneur en élément phosphore est avantageusement comprise entre 0 et 7,0% en poids, de préférence entre 0,6 et 7,0% en poids de pentaoxyde de phosphore par rapport à la masse totale du catalyseur, de manière très préférée entre 1,4 et 5,3% poids et de manière encore plus préférée entre 2,0 et 4,6%poids.

L'oxyde de type aluminique poreux constituant majoritairement le support dudit catalyseur selon l'invention se caractérise par une teneur en alumine supérieure supérieure ou égale à 90% et une teneur en silice en équivalent SiO_2 d'au plus 10% poids par rapport à l'oxyde final, de préférence par une teneur en silice comprise inférieure à 5% poids, de manière très préférée une teneur inférieure à 2% et de manière encore plus préférée l'oxyde ne contient rien d'autre que de l'alumine.

Ledit catalyseur selon l'invention est généralement présenté sous toutes les formes connues de l'Homme du métier. De préférence, il sera constitué d'extrudés de diamètre généralement

compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm. Celui-ci peut-être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindrique, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

5

Caractéristiques du support selon l'invention

Le support du catalyseur selon l'invention comprend de manière majoritaire un oxyde poreux aluminique, De préférence le support est constitué exclusivement d'alumine.

10

Le support oxyde poreux aluminique dudit catalyseur selon l'invention comporte généralement une teneur en alumine supérieure ou égale à 90% et une teneur en silice en équivalent SiO_2 d'au plus 10% poids par rapport à l'oxyde final, de préférence une teneur en silice comprise inférieure à 5% poids, de manière très préférée une teneur inférieure à 2 % poids.

15

La silice peut être introduite par toute technique connue de l'homme du métier, par exemple lors de la synthèse du gel d'alumine ou pendant l'étape de comalaxage.

20

Le support utilisé pour la préparation du catalyseur selon l'invention présente avantageusement un volume poreux total (VPT) d'au moins 0,75 ml/g, de préférence d'au moins 0,78 ml/g, et de manière très préférée d'au moins 0,8 ml/g.

25

Le support utilisé selon l'invention présente avantageusement un volume macroporeux, $V_{50\text{nm}}$, défini comme le volume des pores de diamètre supérieur à 50 nm, inférieur à 10 % du volume poreux total et de préférence inférieur à 5 % du volume poreux total, et de manière très préférée inférieur à 3% du volume poreux total.

30

Le support utilisé selon l'invention présente avantageusement un volume mésoporeux, $V_{\text{més}}$, défini comme le volume des pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm, d'au moins 0,50 ml/g, et de préférence d'au moins 0,70 ml/g, et de manière très préférée entre 0,70 et 0,90 ml/g.

Le diamètre médian mésoporeux du support (ou $D_{\text{pméso}}$) est avantageusement supérieur ou égal à 16 nm, de préférence supérieur ou égal à 18 nm, de manière très préférée supérieur ou égal à 20 nm, et de manière encore plus préférée compris entre 21 nm et 23 nm, bornes incluses.

5

Le support du catalyseur utilisé selon la présente invention présente avantageusement une surface spécifique BET (SS) supérieure à 75 m²/g, de préférence supérieure à 100 m²/g, de manière très préférée supérieure à 130 m²/g. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER – EMMET – TELLER décrite dans le périodique "The journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

10

Caractéristiques du catalyseur

15 Le catalyseur fini, c'est-à-dire avec les métaux déposés sur sa surface par toute méthode connue de l'Homme du métier, comme cela est décrit ci-après, présente en conséquence les propriétés texturales à suivre.

20 Le catalyseur selon l'invention présente avantageusement un volume poreux total (VPT) d'au moins 0,55 ml/g et de préférence d'au moins 0,60 ml/g tel que déterminé par intrusion au porosimètre à mercure. Dans un mode de réalisation préféré, le catalyseur présente entre 0,60 et 0,85 ml/g de volume poreux total, bornes incluses.

25 Le catalyseur utilisé selon l'invention présente avantageusement un volume macroporeux, $V_{50\text{nm}}$ inférieur à 15% du volume poreux total et de préférence inférieur à 10% du volume poreux total. Dans un mode de réalisation très préféré, le volume macroporeux représente moins de 5 % du volume poreux total.

30 Le volume mésoporeux, $V_{\text{méso}}$, du catalyseur est d'au moins 0,50 ml/g, et de préférence compris entre 0,55 ml/g et 0,85 ml/g, et de manière très préférée compris entre 0,60 ml/g et 0,80 ml/g, bornes incluses.

Le diamètre médian mésoporeux ($D_{p \text{ m\u00e9so}}$) est avantageusement sup\u00e9rieur ou \u00e9gal \u00e0 16 nm, de mani\u00e8re pr\u00e9f\u00e9r\u00e9e sup\u00e9rieur ou \u00e9gal \u00e0 18 nm, et de mani\u00e8re tr\u00e8s pr\u00e9f\u00e9r\u00e9e sup\u00e9rieur ou \u00e9gal \u00e0 20 nm.

- 5 Avantageusement, le diamètre médian mésoporeux ($D_{p \text{ m\u00e9so}}$) du catalyseur est compris entre 20 nm et 28 nm et de pr\u00e9f\u00e9rence entre 20 et 25 nm, bornes incluses.

Lorsque des macropores sont pr\u00e9sents, le diamètre médian macroporeux est avantageusement compris entre 60 et 200 nm, de pr\u00e9f\u00e9rence entre 60 et 120 nm.

10

Le catalyseur utilis\u00e9 selon la pr\u00e9sente invention pr\u00e9sente avantageusement une surface sp\u00e9cifique BET (SS) d'au moins 75 m²/g, de pr\u00e9f\u00e9rence d'au moins 100 m²/g et de mani\u00e8re encore plus pr\u00e9f\u00e9r\u00e9e comprise entre 110 et 150 m²/g.

15 **Pr\u00e9paration du support oxyde du catalyseur.**

L'oxyde poreux aluminique utilis\u00e9 dans le support du catalyseur selon la pr\u00e9sente invention est un oxyde poreux aluminique \u00e0 m\u00e9soporosit\u00e9 contr\u00f4l\u00e9e pr\u00e9sentant une bonne stabilit\u00e9 thermique et chimique, ayant une distribution en taille des m\u00e9sopores centr\u00e9e, uniforme, monomodale, et contr\u00f4l\u00e9e.

20

L'oxyde poreux aluminique utilis\u00e9 selon l'invention pr\u00e9sente avantageusement une surface sp\u00e9cifique et un volume poreux et en particulier m\u00e9soporeux calibr\u00e9s.

- 25 De pr\u00e9f\u00e9rence, l'oxyde poreux aluminique m\u00e9soporeux est d\u00e9pourvu de micropores.

De pr\u00e9f\u00e9rence, l'oxyde poreux aluminique pr\u00e9sente avantageusement une surface sp\u00e9cifique sup\u00e9rieure \u00e0 75 m²/g.

- 30 De mani\u00e8re tr\u00e8s pr\u00e9f\u00e9r\u00e9e, la surface sp\u00e9cifique de l'oxyde poreux aluminique est sup\u00e9rieure \u00e0 100 m²/g.

De mani\u00e8re encore plus pr\u00e9f\u00e9r\u00e9e, la surface sp\u00e9cifique de l'oxyde poreux aluminique est sup\u00e9rieure \u00e0 125 m²/g.

Le volume mésoporeux, défini comme étant le volume compris dans les pores ayant un diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, est mesuré par porosimétrie au mercure. Selon l'invention, le volume mésoporeux de l'oxyde poreux aluminique est supérieur ou égal à 0,5 ml/g, de manière très préférée supérieur ou égal à 0,7 ml/g et de manière encore plus préférée compris entre 0,70 ml/g et 0,90 ml/g, bornes incluses.

Le support oxyde poreux aluminique dudit catalyseur selon l'invention comporte généralement une teneur en alumine supérieure ou égale à 90% et une teneur en silice d'au plus 10% poids en équivalent SiO_2 par rapport à l'oxyde final, de préférence une teneur en silice comprise inférieure à 5% poids, de manière très préférée une teneur inférieure à 2 % poids. La silice peut être introduite par toute technique connue de l'homme du métier, par exemple lors de la synthèse du gel d'alumine ou pendant l'étape de comalaxage.

De préférence, le support oxyde aluminique selon l'invention est constitué exclusivement d'alumine.

De manière très préférée, le support oxyde aluminique selon l'invention est une alumine non mésostructurée.

Le procédé de préparation du support oxyde poreux aluminique du catalyseur selon l'invention comprend une première étape a) de précipitation, une étape b) de chauffage, une étape c) de deuxième précipitation, une étape d) de filtration, une étape e) de séchage, une étape f) de mise en forme, une étape g) de traitement thermique.

Le taux d'avancement pour chacune des étapes de précipitation est défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première ou deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue des deux étapes de précipitation et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine et notamment à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention.

Étape a) : première précipitation

Cette étape consiste en la mise en contact, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 5 et 13%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes.

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

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

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

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

De préférence, ladite étape a) opère sous agitation.

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

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

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

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

10 Dans le cas préféré où les précurseurs basique et acide sont respectivement l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est avantageusement compris entre 1,60 et 2,05.

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

De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée à un pH compris entre 8,5 et 10,0 et de manière très préférée entre 8,7 et 9,9.

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

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

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

Selon l'invention, le taux d'avancement de ladite première étape de précipitation a) est compris entre 5 et 13%, de préférence entre 6 et 12 % et de préférence entre 7 et 11%. Le taux d'avancement est défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent

Al₂O₃ lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al₂O₃ à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation.

Les précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium sont donc introduits dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite étape a) permet l'obtention de 5 à 13 % poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al₂O₃ à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation.

Étape b) : chauffage

10

Conformément à l'invention, ledit procédé de préparation comprend une étape b) de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de la première étape a) de précipitation.

15

Selon l'invention, avant que la deuxième étape de précipitation ne soit mise en œuvre, une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation est mise en œuvre entre les deux étapes de précipitation.

20

De préférence, ladite étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), mise en œuvre entre ladite première étape de précipitation a) et la deuxième étape de précipitation c) opère à une température comprise entre 40 et 90 °C, de préférence entre 40 et 80 °C, de manière préférée entre 40 et 70 °C et de manière très préférée entre 40 et 65 °C.

25

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

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

Étape c) : deuxième précipitation

30

Selon l'invention, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation de la suspension chauffée obtenue à l'issue de l'étape b) de chauffage, ladite deuxième étape opérant par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate

35

d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un 5 taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 87 et 95%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une 10 température comprise entre 40 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes.

Le ou les précurseur(s) basique(s) et acide(s) sont ajoutés dans ladite deuxième étape de co-précipitation en solution aqueuse.

15

De même que dans la première étape de précipitation a), l'ajout dans la suspension chauffée, d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide nécessite qu'au moins un des précurseurs basique ou acide comprenne de l'aluminium. Il est également possible qu'au moins deux des précurseurs basiques et acides comprennent de 20 l'aluminium.

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

Les précurseurs acides comprenant de l'aluminium sont le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium et le nitrate d'aluminium. Le précurseur acide préféré est le sulfate d'aluminium. 25

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

De préférence, ladite deuxième étape est réalisée en l'absence d'additif organique. 30

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

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

5

Dans le cas préféré où les précurseurs basique et acide sont respectivement l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est avantageusement compris entre 1,60 et 2,05.

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

De préférence, ladite deuxième étape de précipitation est réalisée à un pH compris entre 8,5
15 et 10,0 et de manière préférée entre 8,7 et 9,9.

Les précurseurs d'aluminium sont également mélangés dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite deuxième étape de
20 précipitation permet l'obtention de 87 à 95% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue des deux étapes de précipitation.

De même que dans l'étape a) de précipitation, c'est le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium qui est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement
25 de la deuxième étape compris entre 87 et 95%, de préférence entre 88 et 94 %, de manière très préférée entre 89 et 93 %, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation.

30

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

d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel et du taux d'avancement requis pour chacune des étapes de précipitation.

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

10 A titre d'exemple, si on travaille dans un réacteur de 3 litres et que l'on vise 1 litre de suspension d'alumine de concentration finale en Al_2O_3 de 50 g/l, avec un taux d'avancement ciblé de 10% pour la première étape de précipitation, 10% de l'alumine totale doit être apportée lors de l'étape a) de précipitation. Les précurseurs d'alumines sont l'aluminate de sodium à une concentration de 155 g/l en Al_2O_3 et le sulfate d'aluminium à une concentration de 102 g/l en Al_2O_3 . Le pH de précipitation de la première étape est fixé à 9,5 et le pH de la deuxième étape à 9. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 620 ml.

15

Pour la première étape a) de précipitation opérant à 30°C et pendant 8 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 2,1 ml/min et le débit d'aluminate de sodium est de 2,6 ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,91.

20 Pour la deuxième étape de précipitation, opérant à 70°C, pendant 30 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 5,2 ml/min et le débit d'aluminate de sodium est de 6,3 ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,84.

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

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

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

Étape d) : filtration

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

10 La filtrabilité de la suspension obtenue à l'issue des deux étapes de précipitation est améliorée par la faible dispersibilité du gel d'alumine obtenu, ce qui permet d'améliorer la productivité du procédé selon l'invention ainsi que de permettre une extrapolation du procédé au niveau industriel.

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

20 L'enchaînement des étapes de première précipitation a), de chauffage b) et de deuxième précipitation c) et de l'étape de filtration d), permet l'obtention d'un gel d'alumine spécifique présentant un taux de dispersibilité inférieur à 15%, de préférence compris entre 5 et 15% et de manière préférée comprise entre 6 et 14% et de manière très préférée compris entre 7 et 13%, et de manière encore plus préférée compris entre 7 et 10% et une taille de cristallite comprise entre 1 et 35 nm et de préférence comprise entre 2 à 35 nm.

25 Le gel d'alumine obtenu présente également avantageusement une teneur en soufre mesurée par la méthode de fluorescence X, comprise entre 0.001 et 2% poids et de préférence comprise entre 0,01 et 0,2 % poids et une teneur en sodium, mesurée par ICP-MS ou spectrométrie à plasma à couplage inductif comprise entre 0,001 et 2 % poids, et de préférence comprise entre 0,01 et 0,1 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par
30 rapport à la masse totale de gel d'alumine.

En particulier, le gel d'alumine ou la boehmite sous forme de poudre selon l'invention est composée de cristallites dont la taille, obtenue par la formule de Scherrer en diffraction des

rayons X est respectivement comprise entre 2 et 20 nm et entre 2 et 35 nm selon les directions cristallographiques [020] et [120].

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

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

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

Le taux de dispersibilité faible du gel ainsi préparé permet de faciliter l'étape de mise en forme dudit gel selon toutes les méthodes connues de l'homme du métier et en particulier par malaxage extrusion, par granulation et par la technique dite de l'oil drop (égouttage) selon la terminologie anglo-saxonne.

Étape e) : séchage

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

Dans le cas où ladite étape e) de séchage est mise en œuvre par atomisation, le gâteau obtenu à l'issue de l'étape de deuxième précipitation, suivie d'une étape de filtration, est remis en suspension. Ladite suspension est ensuite pulvérisée en fines gouttelettes, dans une enceinte cylindrique verticale au contact d'un courant d'air chaud afin d'évaporer l'eau selon le principe bien connu de l'homme du métier. La poudre obtenue est entraînée par le flux de chaleur jusqu'à un cyclone ou un filtre à manche qui vont séparer l'air de la poudre.

De préférence, dans le cas où ladite étape e) de séchage est mise en œuvre par atomisation, l'atomisation est réalisée selon le protocole opératoire décrit dans la publication Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama, *Advanced Powder Technology*, 22, 1-19, 2011.

5

Étape f) : mise en forme

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

10

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

De préférence, ladite étape f) de mise en forme est réalisée par malaxage extrusion, par granulation, par la technique de l'oil-drop (ou égouttage en français), par pastillage.

15

De manière très préférée, ladite étape f) de mise en forme est réalisée par malaxage-extrusion.

Étape g) : traitement thermique

20

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

25

De préférence, ladite étape g) de traitement thermique opère à une température comprise entre 540 °C et 900 °C.

De préférence, ladite étape g) de traitement thermique opère pendant une durée comprise entre 2h et 10h.

30

Ladite étape g) de traitement thermique permet la transition de la boehmite vers l'alumine finale.

L'étape de traitement thermique peut être précédée d'un séchage à une température comprise entre 50°C et 200°C, selon toute technique connue de l'homme du métier.

Caractéristiques de l'oxyde poreux aluminique amorphe obtenu

5 Le procédé de préparation selon l'invention permet l'obtention d'un oxyde poreux aluminique amorphe présentant un diamètre médian poreux élevé, déterminé sur la courbe de distribution poreuse en volume par intrusion au porosimètre à mercure, avantageusement supérieur ou égal à 16 nm, de préférence supérieur ou égal à 18 nm, de manière très
10 préférée supérieur ou égal à 20 nm, de manière encore plus préférée compris entre 21 et 23 nm, bornes incluses.

Le support oxyde aluminique mésoporeux préparé selon le procédé de l'invention est avantageusement dépourvu de micropores. L'absence de micropores est vérifiée par
15 porosimétrie azote.

Le support oxyde aluminique mésoporeux selon l'invention présente avantageusement un volume mésoporeux, c'est-à-dire contenu dans les pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm, tel que mesuré par intrusion au porosimètre à mercure, supérieur ou égal à 0,5 ml/g,
20 de préférence supérieur ou égal à 0,7 ml/g.

Le volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure est avantageusement supérieur à 0.75 ml/g.

25 Le support oxyde aluminique mésoporeux selon l'invention comprend généralement une proportion de macropores, définis comme les pores de diamètre supérieur à 50 nm, inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5% du volume poreux total déterminé par porosimétrie mercure.

30 Le support oxyde aluminique mésoporeux selon l'invention présente généralement une surface spécifique supérieure à 100 m²/g.

Le support du catalyseur selon l'invention comprend pour sa majeure partie (au moins 90% poids) un oxyde aluminique tel que décrit ci-dessus et peut également contenir des dopants
35 comme les éléments silicium, titane et zirconium (jusqu'à une teneur de 10 % poids).

Le support du catalyseur selon l'invention décrit ci-dessus est habituellement utilisé sous forme de poudre, de billes, de pastilles, de granulés ou d'extrudés, les opérations de mises en forme étant réalisées selon les techniques classiques connues de l'Homme du métier.

5

Le support du catalyseur selon l'invention majoritairement constitué de l'oxyde aluminique décrit ci-dessus peut subir une étape complémentaire de traitement thermique ou hydrothermique. On entend par traitement thermique ou hydrothermique le traitement dudit support en température respectivement sans présence ou avec présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut se dérouler à pression atmosphérique (« steaming ») ou en pression autogène (autoclavage). Plusieurs cycles combinés de traitements thermiques ou hydrothermiques peuvent être réalisés. La température desdits traitements est comprise entre 200 et 1000 °C, de préférence entre 450 et 1000 °C et de manière encore plus préférée entre 600 et 850 °C.

15

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

20 **Préparation du catalyseur**

Le catalyseur selon l'invention est obtenu par dépôt d'au moins un métal du groupe VIB, éventuellement d'au moins un métal du groupe VIII et éventuellement d'autres éléments comme l'élément phosphore sur le support du catalyseur selon l'invention décrit ci-dessus.

25

Ledit dépôt peut être réalisé selon toutes les méthodes connues de l'Homme du métier.

En particulier, ledit dépôt sur l'alumine précédemment décrite peut être réalisé par l'ensemble des méthodes d'imprégnation connues de l'Homme du métier, dont l'imprégnation à sec. De façon préférée, au moins un métal du groupe VIB, éventuellement au moins un métal du groupe VIII et éventuellement l'élément phosphore sont déposés par imprégnation à sec de leurs composés associés sur le support oxyde selon l'invention. Le dépôt peut se faire via une seule étape d'imprégnation à sec du support oxyde selon l'invention via l'emploi d'une solution contenant simultanément au moins un composé d'au moins un métal du

30

groupe VIB, éventuellement au moins un composé phosphoré, et éventuellement au moins un composé d'au moins un métal du groupe VIII.

5 Le dépôt peut aussi être avantageusement réalisé via au moins deux cycles d'imprégnation à sec. Les différents éléments peuvent ainsi être avantageusement imprégnés successivement ou bien un des éléments peut aussi être imprégné en plusieurs séquences. Une des imprégnations qui est réalisée peut notamment servir à l'utilisation d'un composé organique que l'Homme du métier souhaite introduire en plus des éléments constitutifs du catalyseur final.

10

La(les)dite(s) solution(s) peu(ven)t être aqueuse(s), constituée(s) d'un solvant organique ou bien d'un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique (par exemple l'éthanol ou le toluène). De préférence, la solution est aquo-organique et de manière encore plus préférée aquo-alcoolique. Le pH de cette solution peut être modifié par l'ajout éventuel d'un acide.

15

Parmi les composés qui peuvent être introduits dans la solution en tant que sources d'éléments du groupe VIII, figurent avantageusement : les citrates, oxalates, carbonates, hydroxycarbonates, hydroxydes, phosphates, sulfates, aluminates, molybdates, tungstates, oxydes, nitrates, halogénures, par exemple, chlorures, fluorures, bromures, acétates, ou tout
20 mélange des composés énoncés ici.

Concernant les sources de l'élément du groupe VIB qui sont bien connues de l'Homme du métier, figurent avantageusement par exemple pour le molybdène et le tungstène : les oxydes, hydroxydes, acides molybdiques et tungstiques et leurs sels, en particulier les sels
25 d'ammonium, heptamolybdate d'ammonium, tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes ou les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium ou le tungstate d'ammonium.

30 La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique, mais ses sels et esters comme les phosphates alcalins, phosphate d'ammonium, phosphate de gallium ou phosphates d'alkyles conviennent également. Les acides phosphoreux, par exemple l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphomolybdique et ses sels, l'acide phosphotungstique et ses sels peuvent être avantageusement employés.

Un agent chélatant de nature organique peut avantageusement être introduit dans la solution si l'Homme du métier le juge nécessaire.

- 5 De manière préférée, la totalité de la phase métallique est introduite à la fin de la préparation du support et aucune étape supplémentaire n'est donc nécessaire.

De préférence on choisit d'imprégner en une fois au moins un métal du groupe VIB, éventuellement au moins un métal du groupe VIII et éventuellement l'élément phosphore sur
10 le support oxyde aluminique préalablement obtenu, selon n'importe laquelle des méthodes d'imprégnation précédemment décrite.

Le produit est alors généralement mûri, séché et optionnellement calciné sous atmosphère oxydante, par exemple sous air, habituellement à une température d'environ 300 à 600°C,
15 de préférence 350 à 550°C.

Dans un mode de réalisation, le catalyseur selon l'invention subit une étape complémentaire de traitement thermique (calcination).

- 20 De préférence, ce traitement est généralement réalisé en deux temps. Dans un premier temps, on sèche le solide à une température inférieure à 200°C sous air, de préférence inférieure à 150°C. Dans un second temps, on réalise une calcination sous air, sans ajout supplémentaire d'eau, à une température de préférence comprise entre 300 et 600°C, et de manière très préférée, comprise entre 400 et 500°C.

25 Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur ne subit pas d'étape complémentaire de traitement thermique ou hydrothermique, et le catalyseur est seulement avantageusement séché. Dans ce cas, la température de séchage est inférieure à 200°C.

- 30 Le catalyseur selon la présente invention est avantageusement utilisé sous forme totalement ou partiellement sulfurée. Il subit donc avant utilisation une étape d'activation sous atmosphère sulfo-réductrice selon toute méthode connue de l'Homme du métier, de manière in situ ou ex situ.

Le traitement de sulfuration peut être effectué ex situ (avant l'introduction du catalyseur dans le réacteur d'hydrotraitement/hydroconversion) ou in situ au moyen d'un agent organosoufré précurseur d'H₂S, par exemple le DMDS (diméthylsulfure),

5 **Procédé d'utilisation du catalyseur selon l'invention**

L'invention décrit l'utilisation d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VI B, éventuellement au moins un métal du groupe VIII, éventuellement du phosphore, et un support oxyde de aluminique, dans un procédé d'hydrotraitement de charges lourdes telles que les résidus pétroliers (atmosphériques ou sous vide).

L'invention concerne avantageusement des charges comprenant une teneur en métaux, nickel et vanadium, inférieure à 50 ppm, quels que soient le procédé d'utilisation et la cible de performances affichée. Cette charge peut provenir d'une étape de prétraitement réalisée sur un catalyseur quelconque.

Les procédés selon l'invention mettent avantageusement en œuvre le catalyseur décrit selon l'invention dans des procédés d'hydrotraitement permettant de convertir des charges hydrocarbonées lourdes contenant des impuretés soufrées et des impuretés métalliques.

De manière générale, les procédés d'hydrotraitement permettant de convertir des charges hydrocarbonées lourdes, contenant des impuretés soufrées et des impuretés métalliques, opèrent à une température comprise entre 320 et 450 °C, sous une pression partielle d'hydrogène comprise entre 3 MPa et 30 MPa, à une vitesse spatiale avantageusement comprise entre 0,05 et 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures avantageusement compris entre 100 et 5000 normaux mètres cubes par mètres cubes.

Un objectif recherché par l'utilisation des catalyseurs de la présente invention concerne une amélioration des performances en particulier en hydrodémétallation par rapport aux catalyseurs connus de l'art antérieur. Le catalyseur décrit permet une amélioration en hydrodémétallation et en hydrodésasphaltage par rapport aux catalyseurs conventionnels, tout en présentant une grande stabilité dans le temps.

Charges

Les charges traitées dans le procédé selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de la distillation directe, les huiles désasphaltées, les résidus issus des procédés de conversion tels que par exemple ceux
5 provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe, en lit bouillonnant, ou encore en lit mobile, pris seuls ou en mélange. Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles ou encore diluées par une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées pouvant être choisies parmi les produits issus du procédé FCC, une huile
10 de coupe légère (LCO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Light Cycle Oil), une huile de coupe lourde (HCO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Heavy Cycle Oil), une huile décantée (DO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Decanted Oil), un slurry, ou pouvant venir de la distillation, les fractions gazeuses
15 notamment celles obtenues par distillation sous vide dénommées selon la terminologie anglo-saxonne VGO (Vacuum Gas Oil). Les charges lourdes peuvent ainsi avantageusement comprendre des coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon, des extraits aromatiques, ou toute autre coupe hydrocarbonée.

Le procédé selon l'invention s'adresse avantageusement aux charges hydrocarbonées
20 présentant moins de 50 ppm de métaux, nickel et vanadium par exemple.

Lesdites charges lourdes présentent généralement plus de 1% en poids de molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 500°C, une teneur en métaux (Ni+V) supérieure à 1 ppm poids, de préférence supérieure à 20 ppm poids, de manière très préférée comprise entre
25 30 et 50 ppm poids, une teneur en asphaltènes, précipités dans l'heptane, supérieure à 0,05% en poids, de préférence supérieure à 1% en poids, de manière très préférée supérieure à 2%.

Les charges lourdes peuvent avantageusement aussi être mélangées avec du charbon sous
30 forme de poudre, ce mélange étant généralement appelé slurry. Ces charges peuvent avantageusement être des sous produits issus de la conversion du charbon et re-mélangés à du charbon frais. La teneur en charbon dans la charge lourde est généralement et de préférence un ratio $\frac{1}{4}$ (Oil/Coal) et peut avantageusement varier largement entre 0,1 et 1. Le charbon peut contenir de la lignite, être un charbon sub-bitumineux (selon la terminologie

anglo-saxonne), ou encore bitumineux. Tout autre type de charbon convient pour l'utilisation de l'invention, à la fois dans des réacteurs à lit fixe ou dans des réacteurs fonctionnant en lit bouillonnant.

5 Conformément à l'invention, le catalyseur précédemment décrit est préférentiellement utilisé dans les premiers lits catalytiques d'un procédé comprenant successivement au moins une étape d'hydrodémétallation et au moins une étape d'hydrodésulfuration. Le procédé selon l'invention est avantageusement mis en œuvre dans un à dix réacteurs successifs, le ou les catalyseur(s) selon l'invention pouvant avantageusement être chargés dans un ou plusieurs
10 réacteurs et/ou dans tout ou partie des réacteurs.

Dans le cas où le procédé met en œuvre une charge hydrocarbonée plus concentrée en métaux, c'est-à-dire ayant une teneur cumulée en métaux (Ni+V) supérieure à 50 ppm, le catalyseur selon l'invention peut être placé en aval d'un ou plusieurs catalyseurs
15 d'hydrodémétallation pouvant être l'un quelconque des catalyseurs décrits dans l'art antérieur, et connus de l'Homme du métier. Ce ou ces catalyseur(s) permettent alors de disposer d'une charge partiellement hydrotraitée qui contient moins de 50 ppm de métaux (Ni+V) à l'entrée du lit catalytique composé du catalyseur selon l'invention.

20 Le procédé selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre en lit fixe avec pour objectif l'élimination des métaux et du soufre et d'abaisser le point d'ébullition moyen des hydrocarbures. Dans le cas où le procédé selon l'invention est mis en œuvre en lit fixe, la température de mise en œuvre est avantageusement comprise entre 320°C et 450°C, de préférence 350°C à 410°C, sous une pression partielle en hydrogène avantageusement
25 comprise entre 3 MPa et 30 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa, à une vitesse spatiale avantageusement comprise entre 0,05 et 5 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures avantageusement compris entre 200 et 5000 normaux mètres cubes par mètres cubes, de préférence 500 à 1500 normaux mètres cubes par mètres cubes.

30 Le procédé selon l'invention peut aussi avantageusement être mis en œuvre pour partie en lit bouillonnant sur les mêmes charges. Dans le cas où le procédé selon l'invention est mis en œuvre en lit bouillonnant, le catalyseur est avantageusement mis en œuvre à une température comprise entre 320 et 450°C, sous une pression partielle d'hydrogène

avantageusement comprise entre 3 MPa et 30 MPa, de préférence entre 10 et 20 MPa, à une vitesse spatiale avantageusement comprise entre 0,1 et 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, de préférence entre 0,5 et 2 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures avantageusement compris entre 100 et 3000 normaux mètres cubes par mètres cubes, de préférence entre 200 à 1200 normaux mètres cubes par mètres cubes.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention est mis en œuvre en lit fixe.

Avant leur mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, les catalyseurs de la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà connue déjà décrite dans la littérature. Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'Homme du métier consiste à chauffer le mélange de solides sous flux d'un mélange hydrogène et hydrogène sulfuré ou sous flux d'un mélange d'hydrogène et d'hydrocarbures contenant des molécules soufrées à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Le traitement de sulfuration peut être effectué ex situ (avant l'introduction du catalyseur dans le réacteur d'hydrotraitement/hydroconversion) ou in situ au moyen d'un agent organosoufré précurseur d'H₂S, par exemple le DMDS (diméthylsulfure).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation des supports de catalyseurs A et B (conformes)

5

On réalise la synthèse d'une alumine selon l'invention sur un poste classique avec un réacteur en 5L en 3 étapes.

La concentration des précurseurs est la suivante : sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ à 102g/L en Al_2O_3 et aluminat de sodium NaAlOO à 155g/L en Al_2O_3 .

L'alumine selon l'invention est fabriquée selon les étapes suivantes :

a) Une première co-précipitation du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ et de l'aluminat de sodium NaAlOO à 30 °C et pH=9,1 en 8 min : le taux d'avancement est de 8%. Le taux d'avancement correspond à la proportion d'alumine formée lors de la première étape, soit une concentration finale en alumine à 45g/l. Si on travaille dans un réacteur de 5 l et que l'on vise 4 l de suspension d'alumine de concentration finale en Al_2O_3 de 45 g/l, avec un taux d'avancement ciblé de 8 % pour la première étape de précipitation, 8 % de l'alumine totale doit être apportée lors de l'étape a) de précipitation. Le pH de précipitation de la première étape est fixé à 9,1. La quantité d'eau présente initialement dans le réacteur est 1330 ml .

Pour la première étape a) de précipitation opérant à 30 °C et pendant 8 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 6,1 ml/min, le débit d'aluminat de sodium est de 7,6 ml/min et le débit d'eau de 69,7 mL/min. Le ratio massique d'aluminat de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,91.

b) Une montée en température de 30 à 70 °C en 20 à 30 min ;

c) Une deuxième co-précipitation du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ et de l'aluminat de sodium NaAlOO à 70 °C et pH=9,1 en 30 min, avec un taux d'avancement de 92% ; Pour la deuxième étape de précipitation, opérant à 70 °C, pendant 30 minutes, le pH de précipitation de la deuxième étape est fixé à 9,1, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 19 ml/min, le débit d'aluminat de sodium est de 23 ml/min et le débit d'eau de 24,7 mL/min. Le ratio massique d'aluminat de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,84.

d) Filtration par déplacement sur un outil type Buchner fritté P4 et lavage 3 fois avec 5L d'eau distillée à 70°C.

e) Séchage une nuit à 120°C.

f) Mise en forme du matériau cru :

5

Le gel d'alumine séché est introduit dans un malaxeur de type Brabender. De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 3 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 10 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 5 minutes. Une étape de neutralisation est ensuite réalisée par ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur, à un taux de neutralisation de 200%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

10

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière de 2 mm trilobées.

15

g) Traitement thermique : Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés :

- soit 2h à 800°C sous flux d'air humide en four tubulaire (VVH=1 l/h/g avec 30%v/v d'eau) : ces extrudés donnent le support A ;

20

- soit 2h à 700°C sous flux d'air humide en four tubulaire (VVH=1 l/h/g avec 30%v/v d'eau, ce qui conduit aux extrudés du support B.

La distribution poreuse de l'alumine obtenue est caractérisée par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°.

25

L'absence de microporosité est vérifiée par porosimétrie azote.

Tableau 1 : Supports synthétisés

	A	B	C	D
Volume poreux total (ml/g)	0,78	0,74	0,87	1,02
Volume mésoporeux (ml/g)	0,75	0,71	0,87	0,81
Volume macroporeux (ml/g)	0,03	0,03	0,00	0,21
%Vmacro	4%	4%	0%	21%
Dp méso (nm)	20,4	17,6	15,4	28,4
S _{BET} (m ² /g)	128	146	184	179

Exemple 2: Préparation d'un support de catalyseur C (non conforme)

On réalise dans un premier temps la synthèse d'un gel d'alumine nonconforme en ce que
5 l'exemple 2 est réalisé selon le procédé de préparation décrit dans le brevet US 7 790 562.

La synthèse est réalisée dans un réacteur de 7L et une suspension finale de 5L en 2 étapes de précipitation. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 3960 ml.

La concentration finale en alumine visée est de 30 g/L.

10

Une première étape de co-précipitation de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)$ et d'aluminate de sodium NaAlOO est réalisée à 30°C et pH=9,3 pendant une durée de 8 minutes. Les concentrations des précurseurs d'aluminium utilisées sont les suivantes : $Al_2(SO_4)$ à 102g/L en Al_2O_3 et NaAlOO à 155g/L en Al_2O_3 . L'agitation est de 350 rpm tout au long de la
15 synthèse.

15

Une solution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)$ est ajoutée en continu pendant 8 minutes à un débit de 19,6 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,80 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9,3. La température du milieu
20 réactionnel est maintenu à 30°C.

20

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

La concentration finale en alumine visée étant de 30g/L, le débit des précurseurs sulfate
25 d'aluminium $Al_2(SO_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la première étape de précipitations sont respectivement de 19,6 ml/min et de 23,3 ml/min.

25

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

30

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

Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)$ à une concentration de 102 g/L en Al_2O_3 et d'aluminate

de sodium NaAlOO à une concentration de 155 g/L en Al_2O_3 . Une solution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)$ est donc ajoutée en continu à la suspension chauffée obtenue à l'issue de la première étape de précipitation pendant 30 minutes à un débit de 12,8 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,68 de manière à ajuster le pH à une valeur de 8,7. La température du milieu réactionnel dans la

5 deuxième étape est maintenu à 57°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

10 La concentration finale en alumine visée étant de 30g/L, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la deuxième étape de précipitations sont respectivement de 12,8 ml/min et 14,1 ml/min. Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la deuxième étape de précipitation un taux d'avancement de 70%.

15

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

Mise en forme du matériau cru :

20

Le gel d'alumine séché est introduit dans un malaxeur de type Brabender. De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 3 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 10 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 5 minutes. Une étape de

25 neutralisation est ensuite réalisée par ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur, à un taux de neutralisation de 80%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière de 2 mm trilobées. Les extrudés

30 obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés pendant 2 h à 600°C.

g) Traitement thermique : Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés 2h à 800°C sous flux d'air humide en four tubulaire (VVH=1 l/h/g avec 30%v/v d'eau).

La distribution poreuse de l'alumine obtenue est caractérisée par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°.

5

L'absence de microporosité est vérifiée par porosimétrie azote.

Exemple 3: Préparation d'un support de catalyseur D, selon l'exemple B du brevet EP1392431 (non conforme)

10

La synthèse de ce support est effectuée selon le protocole décrit dans le brevet EP 1 392 431. Dans un réacteur, sont simultanément ajoutés le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium afin d'atteindre un pH de 8,5 et le tout est chauffé à 80°C pendant 70 minutes. La suspension obtenue est filtrée et lavée à l'eau chaude afin d'éliminer les impuretés. La pâte est ensuite malaxée pendant 20 minutes puis extrudée à travers une filière cylindrique de 0,9 mm de diamètre. Les extrudés obtenus sont séchés à 120°C pendant 16 h, puis calcinés 2h à 800°C.

15

Exemple 4 : Préparation des catalyseurs A1, B1 (conformes), C1, et D1 (comparatifs)

20

Les supports A, B, C et D, ont été imprégnés à sec à partir d'une solution mère N°1 préparée par dissolution dans l'eau d'oxyde de molybdène, d'hydroxyde de nickel et d'acide phosphorique achetés chez Sigma Aldrich®, afin de préparer respectivement les catalyseurs A1, B1, C1, D1. La solution mère présente la concentration molaire suivante : 1,8 mol/l en phosphore, 3,4 mol/l de molybdène et 1,3 mol/l en nickel. Celle-ci est diluée de telle sorte que les différents catalyseurs issus de l'imprégnation à sec des supports présentent les mêmes teneurs visées en métaux, soit 10 %poids en trioxyde de molybdène, 1,95 %poids en oxyde de nickel et 2,60 %poids en pentaoxyde de phosphore ce qui correspond aux rapports molaires suivants : Ni/Mo=0,38 et P/Mo=0,53. Les teneurs finales des catalyseurs ainsi préparés sont résumées dans le tableau ci-après.

25

30

35

Tableau 2 : Catalyseurs synthétisés

	A1	B1	C1	D1
	selon l'invention		comparatif	
%NiO (pds)	1,87	1,92	1,98	1,92
%MoO ₃ (pds)	10,02	10,17	10,20	10,07
%P ₂ O ₅ (pds)	2,64	2,57	2,53	2,61

5 **Exemple 5 : Évaluation en hydrotraitement (HDT) de résidus des catalyseurs A1, B1 en comparaison avec les catalyseurs C1, D1**

Les catalyseurs A1 et B1 préparés selon l'invention, mais aussi les catalyseurs comparatifs C1 et D1 ont été soumis à un test catalytique en réacteur batch parfaitement agité, sur une charge de type RSV Arabian Light (voir caractéristiques dans le Tableau 3).

10

Tableau 3 : Caractéristiques de la charge RSV Arabian Light utilisée

		RSV Arabian Light
Densité 15/4		0,9712
Viscosité à 100 °C	mm ² /s	45
Soufre	% pds	3,38
Azote	ppm	2257
Nickel	ppm	10,6
Vanadium	ppm	41,0
Carbone aromatique	%	24,8
Carbone conradson	% pds	10,2
Asphaltènes C7	% pds	3,2
SARA		
Saturés	% pds	28,1
Aromatiques	% pds	46,9
Résines	% pds	20,1
Asphaltènes	% pds	3,5
Distillation simulée		
PI	°C	219
5%	°C	299
10%	°C	342
20%	°C	409
30%	°C	463
40%	°C	520
50%		576
DS : PF °C	°C	614
DS : res disti	%pds	57

Pour ce faire, après une étape de sulfuration ex-situ par circulation d'un mélange gazeux H₂S/H₂ durant 2 heures à 350°C, 15 ml de catalyseur est chargé à l'abri de l'air dans le réacteur batch puis est recouvert de 90 ml de charge. Les conditions opératoires appliquées sont ensuite les suivantes :

5

Tableau 4 : Conditions opératoires mises en œuvre en réacteur batch

Pression totale	9,5 MPa
Température de test	370 °C
Durée de l'essai	3 heures

A la fin de l'essai, le réacteur est refroidi et après un triple strippage de l'atmosphère sous azote (10 minutes à 1 MPa), l'effluent est recueilli et analysé par fluorescence des rayons X (soufre et métaux) et par distillation simulée (ASTM D7169).

10

Le taux d'HDS est défini de la façon suivante :

$$\text{HDS (\%)} = ((\% \text{ pds S})_{\text{charge}} - (\% \text{ pds S})_{\text{recette}}) / (\% \text{ pds S})_{\text{charge}} \times 100$$

De la même manière, le taux d'HDM est défini de la façon suivante :

15

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

Les performances des catalyseurs sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Performances HDS et HDM des catalyseurs A1, B1 en comparaison avec les catalyseurs C1, D1

20

Catalyseurs	HDS (%)	HDM (%)
A1 (selon l'invention)	48,5	81,8
B1 (selon l'invention)	50,8	83,1
C1 (comparatif)	50,2	70,2
D1 (comparatif)	44,1	74,9

On déduit du Tableau 5 que la mise en œuvre des catalyseurs de la présente invention engendre un gain significatif d'hydrodémétallation HDM qui n'est jamais observé pour les différentes textures de l'art antérieur. Les différences en hydrodésulfuration HDS restent par ailleurs négligeables.

25

Exemple 6 : Évaluation en hydrotraitement en lit fixe des catalyseurs A1, B1 selon l'invention et comparaison avec les performances catalytiques du catalyseur C1

- 5 Les catalyseurs A1 et B1 préparés selon l'invention ont été comparés en test d'hydrotraitement de résidus pétroliers en comparaison avec les performances du catalyseur C1. La charge est constituée d'un mélange entre un résidu atmosphérique (RA) d'origine Moyen Orient (Arabian médium) et un résidu sous vide (Arabian Light) qui a préalablement été hydrotraité par un catalyseur d'hydrodémétallation commercial.
- 10 par de fortes teneurs en carbone Conradson (9,6 % en poids) et asphaltènes (2,1 % en poids) et une quantité de nickel de 21% en poids, une quantité de vanadium de 10% en poids et une quantité de soufre de 2,25 % en poids.

Les caractéristiques complètes de la charge utilisée sont reportées dans le Tableau 6.

15

Tableau 6 : Caractéristiques de la charge utilisée pour les essais

		Mix RA AM/RSV AL hydrotraité
Densité 15/4		0,9610
Soufre	% pds	2.25
Azote	ppm	2300
Nickel	ppm	21
Vanadium	ppm	10
Carbone Conradson	% pds	9,6
Asphaltènes C7	% pds	2,1
Distillation simulée		
PI	°C	193
10%	°C	378
25%	°C	453
50%	°C	549
65%	° C	601
66%	° C	605
67%	° C	609
68%	° C	614

Après une étape de sulfuration par circulation dans le réacteur d'une coupe gazole additionnée de DMDS à une température finale de 350°C, on opère l'unité avec le mélange de charges ci-dessus dans les conditions opératoires du Tableau 7.

5

Tableau 7 : Conditions opératoires mises en œuvre en réacteur en lit fixe

Pression totale	15 MPa
Température de test	370 °C
Vitesse spatiale horaire du résidu	1,2 h ⁻¹
Débit d'hydrogène	1200 std l. H ₂ /l. charge

On injecte la charge, puis on monte à la température de l'essai. Après une période de stabilisation de 300 heures, les performances en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrodémétallation (HDM) sont relevées, ainsi qu'en hydroconversion du résidu sous vide RSV (coupe 540°C+). Dans la suite, les performances sont présentées en conversions relatives par rapport à la référence (positionnée à zéro dans le tableau 8) ou sur une échelle relative où l'activité est normalisée à 100 (arbitrairement) sur les Figures 1 et 2.

On confirme les résultats de l'exemple 5, c'est-à-dire l'augmentation des performances en hydrodémétallation HDM des catalyseurs selon l'invention par rapport au catalyseur de référence C1. Le gain par rapport au catalyseur C1 atteint 2 à 3 ppm de métal en moins dans l'effluent, ce qui représente une amélioration considérable pour le raffineur. Ce gain est d'autre part accessible avec une teneur en soufre dans l'effluent qui reste assez proche de celle obtenue avec le catalyseur C1.

Tableau 8 : Performances en hydrodésulfuration HDS, hydrodémétallation HDM des catalyseurs A1, B1, et C1 à 300 heures en lit fixe

Catalyseurs	HDS		HDM	
	% converti	%S effluent	%converti	ppm métaux effluent
A1 (selon l'invention)	Base -13%	Base +0.29%	Base + 8%	Base - 3ppm
B1 (selon l'invention)	Base - 4%	Base +0.09%	Base + 12%	Base - 2 ppm
C1	Base	Base	Base	Base

25

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydroconversion comprenant :

- un support oxyde majoritairement aluminique calciné ;

5 - une phase active hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du Groupe VIB de la classification périodique des éléments, éventuellement au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, éventuellement du phosphore,

ledit catalyseur présentant :

- une surface spécifique S_{bet} supérieure à $75 \text{ m}^2/\text{g}$,

10 - un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à $0,55 \text{ ml/g}$,

- un diamètre médian mésoporeux en volume supérieur ou égal à 16 nm ,

- un volume mésoporeux tel que mesuré par intrusion au porosimètre à mercure, supérieur ou égal à $0,50 \text{ ml/g}$,

15 - un volume macroporeux inférieur à 15% du volume poreux total ;

ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) une première étape de précipitation, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un

20 précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, dans lequel au moins un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre $8,5$ et $10,5$ et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de

25 l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 5 et 13% , le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 20 et 90°C et

30 pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes;

b) une étape de chauffage de la suspension à une température comprise entre 40 et 90°C pendant une durée comprise entre 7 minutes et 45 minutes,

c) une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage b) par ajout dans la suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi

- l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, dans lequel au moins un des précurseurs basique ou acide
- 5 comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un
- 10 taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 87 et 95 %, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes ;
- d) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape c) de deuxième
- 15 précipitation pour obtenir un gel d'alumine ;
- e) une étape de séchage dudit gel d'alumine obtenu à l'étape d) pour obtenir une poudre ;
- f) une étape de mise en forme de la poudre obtenue à l'issue de l'étape e) pour obtenir un matériau cru ;
- g) une étape de traitement thermique du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape f) à une
- 20 température comprise entre 500 et 1000 °C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau, pour obtenir un support oxyde aluminique;
- h) une étape d'imprégnation de la phase active hydro-déhydrogénante sur ledit support oxyde aluminique.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le taux d'avancement de la première étape de précipitation a) est compris entre 6 et 12%.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le taux d'avancement de la première étape de précipitation a) est compris entre 7 et 11%.
- 30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le précurseur basique est l'aluminate de sodium.
- 35 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le précurseur acide est le sulfate d'aluminium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel dans la première étape de précipitation le milieu réactionnel aqueux est de l'eau et ladite étape opère sous agitation, en l'absence d'additif organique.
- 5 7. Catalyseur d'hydroconversion mésoporeux susceptible d'être préparé par le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.
8. Catalyseur d'hydroconversion mésoporeux selon la revendication 7 présentant :
- une surface spécifique S_{BET} supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - 10 - un diamètre médian mésoporeux en volume supérieur ou égal à 18 nm ,
 - un volume mésoporeux tel que mesuré par intrusion au porosimètre à mercure, compris entre $0,55 \text{ ml/g}$ et $0,85 \text{ ml/g}$
 - un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure supérieur ou égal à $0,60 \text{ ml/g}$,
 - 15 - un volume macroporeux inférieur à 10% du volume poreux total
 - une absence de micropores.
9. Catalyseur d'hydroconversion mésoporeux selon la revendication 8 présentant un volume macroporeux inférieur à 5% du volume poreux total.
- 20 10. Catalyseur d'hydroconversion selon l'une des revendications 8 ou 9 présentant un diamètre médian mésoporeux en volume déterminé par intrusion au porosimètre à mercure compris entre 20 et 25 nm .
- 25 11. Catalyseur d'hydroconversion selon l'une des revendications 7 à 10 dans lequel la teneur en métal du groupe VI B est comprise entre 6 et 14% poids de trioxyde de métal du groupe VI B par rapport à la masse totale du catalyseur, la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre $0,0$ et $5,0 \%$ en poids de l'oxyde de métal du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur, la teneur en élément phosphore est comprise entre 0 à 7% en
- 30 poids de pentoxyde de phosphore par rapport à la masse totale du catalyseur.
12. Catalyseur d'hydroconversion selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la phase active hydro-déshydrogénante est composée de molybdène ou de nickel et de molybdène ou de cobalt et de molybdène.

13. Catalyseur d'hydroconversion selon la revendication 12 dans lequel la phase active hydrodéshydrogénante comprend également du phosphore.
- 5 14. Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée lourde choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de la distillation directe, les huiles désasphaltées, les résidus issus des procédés de conversions tels que par exemple ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe, en lit bouillonnant ou encore en lit mobile, pris seuls ou en mélange, comprenant la mise en contact de ladite charge avec de
10 l'hydrogène et un catalyseur d'hydroconversion selon l'une des revendications 7 à 13 ou préparé selon l'une des revendications 1 à 6.
15. Procédé d'hydrotraitement selon la revendication 14 réalisé en partie en lit bouillonnant à une température comprise entre 320 et 450 °C, sous une pression partielle d'hydrogène
15 comprise entre 3 MPa et 30 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures compris entre 100 et 3000 normaux mètres cubes par mètres cubes.
- 20 16. Procédé d'hydrotraitement selon la revendication 14 ou 15 réalisé au moins en partie en lit fixe à une température comprise entre 320 °C et 450 °C, sous une pression partielle en hydrogène comprise entre 3 MPa et 30 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,05 et 5 volume de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures compris entre 200 et 5000 normaux mètres cubes
25 par mètres cubes.
17. Procédé d'hydrotraitement d'une charge hydrocarbonée lourde de type résidus en lit fixe selon la revendication 16 comprenant au moins :
- 30 a) une étape d'hydrodémétallation ;
b) une étape d'hydrodésulfuration ;
dans lequel ledit catalyseur d'hydroconversion est utilisé dans au moins une desdites étapes a) et b).

18. Procédé d'hydrotraitement de charge hydrocarbonée lourde de type résidus en lit fixe selon la revendication 17 dans lequel :

- la charge a une teneur cumulée en métaux, initiale ou après hydrotraitement préalable sur un ou plusieurs autres catalyseurs d'hydrodémétallation, inférieure ou égale à 50 ppm ;

5 - et dans lequel ledit catalyseur d'hydroconversion est utilisé dans l'étape d'hydrodémétallation.

1/1

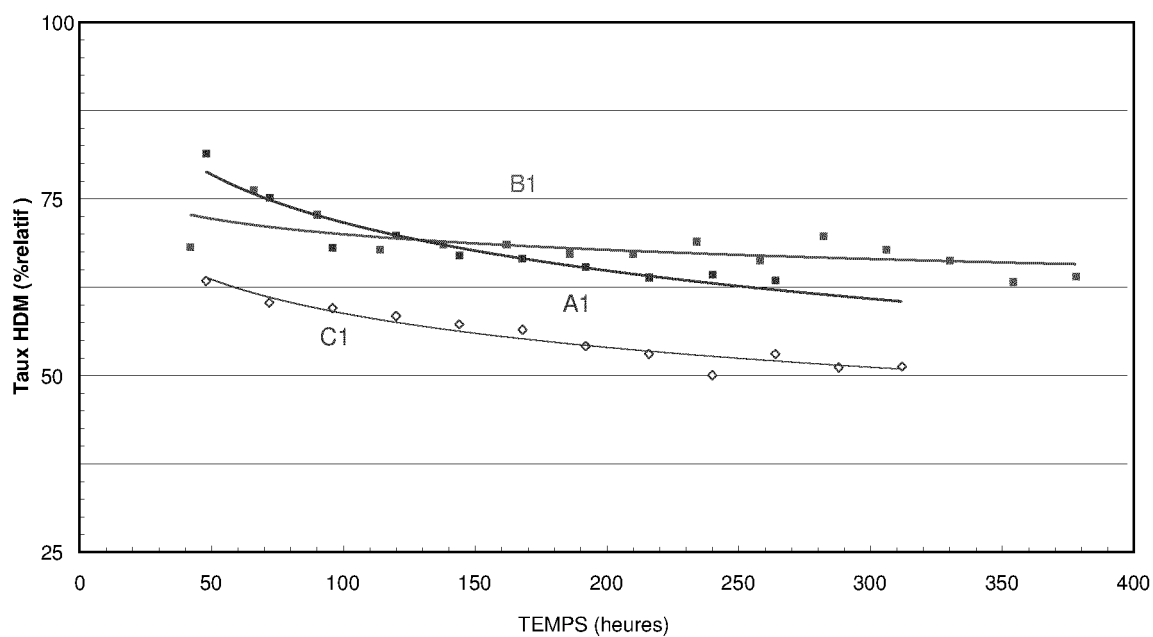


FIG. 1

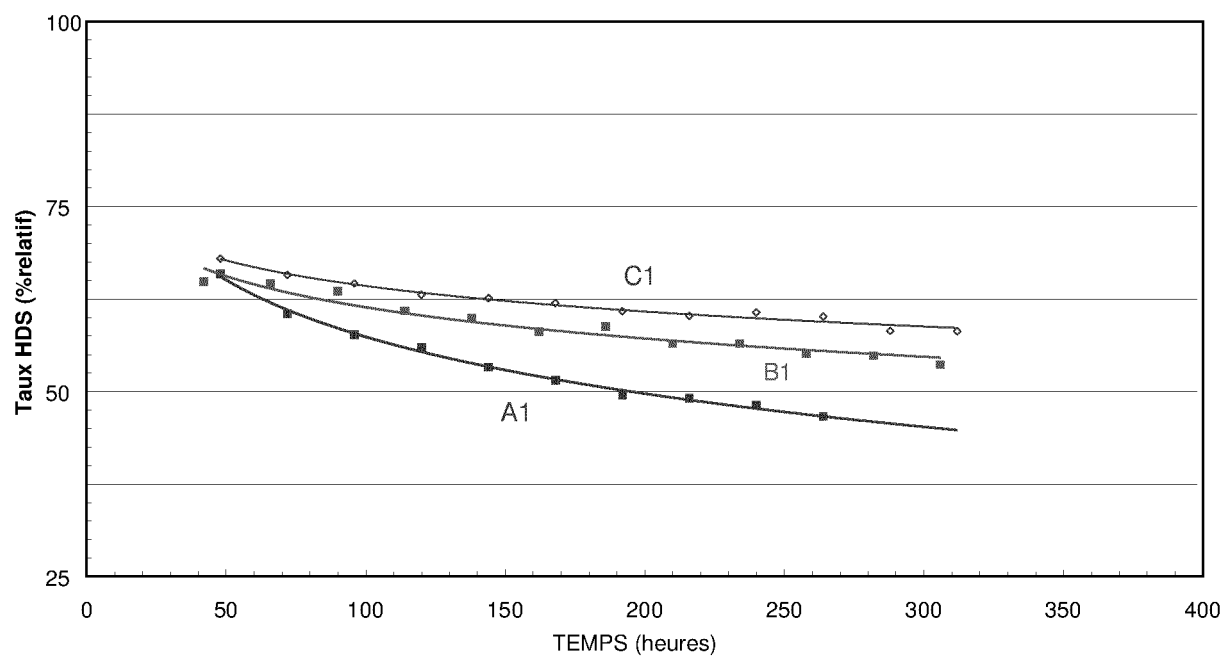


FIG. 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 796339
FR 1455415

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	US 4 460 707 A (SIMPSON HOWARD D [US]) 17 juillet 1984 (1984-07-17) * le document en entier * * colonne 3, ligne 19-65 * * colonne 8, ligne 51 - colonne 9, ligne 15 * * colonne 9, ligne 39-46 * * colonne 5, ligne 1-58 * * tableaux V, IX * * exemples *	7-18 1-6	B01J23/24 B01J23/28 B01J27/188 B01J27/19 B01J35/10 C10G45/04
X A	US 4 267 033 A (HECK ROLAND H ET AL) 12 mai 1981 (1981-05-12) * le document en entier * * Catalyseurs A et B * * tableaux 2,3 * * exemples *	7-12, 14-18 1-6	
X A	GB 2 069 363 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTRUCT CO) 26 août 1981 (1981-08-26) * le document en entier * * Catalyseurs III, IV, VII-X, XVI-XX * * tableaux 3-1,3-2 * * page 22, ligne 30-52 * * page 24, ligne 39-52 * * page 25, ligne 21-30 * * exemple 20 *	7,9-18 1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C01F C10G
X,D	WO 2005/028106 A1 (SHELL OIL CO [US]; ACKERMAN RUSSELL CRAIG [US]; GINESTRA JOSIANE MARIE) 31 mars 2005 (2005-03-31) * le document en entier * * exemples 1-4 *	1-6	
		----- -/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2015		Gosselin, Daniel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 796339
FR 1455415

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	US 6 589 908 B1 (GINESTRA JOSIANE M [US] ET AL) 8 juillet 2003 (2003-07-08) * le document en entier * * colonne 2, ligne 22-47 * * colonne 3, ligne 35-52 * * colonne 4, ligne 12 - colonne 5, ligne 28 * * page 5, ligne 53 - page 6, ligne 9 * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		27 février 2015	Gosselin, Daniel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1455415 FA 796339**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-02-2015
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4460707	A	17-07-1984	JP S59150541 A US 4460707 A	28-08-1984 17-07-1984

US 4267033	A	12-05-1981	AUCUN	

GB 2069363	A	26-08-1981	CA 1153750 A1 DE 3041676 A1 FR 2475931 A1 GB 2069363 A IT 1134471 B JP S601056 B2 JP S56115638 A MX 162469 A MX 171865 B NL 8005913 A US 4422960 A US 4444655 A	13-09-1983 03-09-1981 21-08-1981 26-08-1981 13-08-1986 11-01-1985 10-09-1981 13-05-1991 22-11-1993 16-09-1981 27-12-1983 24-04-1984

WO 2005028106	A1	31-03-2005	CA 2539239 A1 EP 1663490 A1 RU 2376059 C2 US 2005101480 A1 US 2010276339 A1 WO 2005028106 A1	31-03-2005 07-06-2006 20-12-2009 12-05-2005 04-11-2010 31-03-2005

US 6589908	B1	08-07-2003	AR 031507 A1 AT 302063 T AU 2866102 A AU 2002228661 B2 BR 0115598 A CA 2429944 A1 CN 1592653 A DE 60112799 D1 DE 60112799 T2 DK 1349654 T3 EP 1349654 A2 ES 2247189 T3 GC 0000313 A JP 4405148 B2 JP 2004523340 A KR 20030065525 A MX PA03004678 A NO 20032396 A RU 2281161 C2 US 6589908 B1 US 2003125198 A1	24-09-2003 15-09-2005 11-06-2002 17-03-2005 02-09-2003 06-06-2002 09-03-2005 22-09-2005 19-01-2006 19-09-2005 08-10-2003 01-03-2006 01-11-2006 27-01-2010 05-08-2004 06-08-2003 05-09-2003 14-07-2003 10-08-2006 08-07-2003 03-07-2003

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1455415 FA 796339**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-02-2015**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		WO 0243862 A2	06-06-2002
		ZA 200304139 A	21-04-2004
