

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 janvier 2009 (15.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2009/007522 A2**

(51) Classification internationale des brevets :  
**B01J 37/02** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/000756

(22) Date de dépôt international : 3 juin 2008 (03.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0704553 25 juin 2007 (25.06.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP  
[FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-  
maison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MARC-  
HAND, Karin [FR/FR]; 54, rue Saint Maurice, F-69008  
Lyon (FR). DIGNE, Mathieu [FR/FR]; 19, rue des Trois  
Pierres, F-69007 Lyon (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; IFP, 1 et 4, avenue de  
Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,  
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

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

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A HYDROPROCESSING CATALYST BY IMPREGNATION OF A PHOSPHORUS COMPOUND

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT PAR IMPREGNATION D'UN COM-  
POSE PHOSPHORE

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing a hydroprocessing catalyst comprising the following steps: a) at least one step of impregnating a calcined and/or dried catalytic precursor containing at least one element of group VIII and/or at least one element of group VIB and an amorphous support, with an impregnating solution constituted of at least one phosphorus compound in solution in at least one polar solvent having a dielectric constant of greater than 20, b) a step of maturing said impregnated catalytic precursor derived from step a), and c) a step of drying, without a subsequent calcination step, said catalytic precursor derived from step b).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement comprenant les étapes suivantes : a) au moins une étape d'impregnation d'un précurseur catalytique calciné et/ou séché contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB et un support amorphe, par une solution d'impregnation constituée d'au moins un composé phosphore en solution dans au moins un solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20; b) une étape de maturation dudit précurseur catalytique imprégné issu de l'étape a); c) une étape de séchage, sans étape de calcination ultérieure, dudit précurseur catalytique issu de l'étape b).

WO 2009/007522 A2

## PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT PAR IMPREGNATION D'UN COMPOSÉ PHOSPHORÉ

L'invention concerne le domaine des hydrotraitements.

Elle a principalement pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur utilisable dans des procédés d'hydrotraitement, notamment dans les procédés d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation, d'hydrodémétallation, d'hydrogénation et d'hydroconversion de coupes pétrolières.

Habituellement, un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but d'éliminer les composés soufrés ou azotés contenus dans celles-ci afin de mettre par exemple un produit pétrolier aux spécifications requises (teneur en soufre, teneur en aromatiques etc..) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, fioul domestique, carburéacteur). Il peut également s'agir de pré-traiter cette charge afin d'en éliminer les impuretés avant de lui faire subir différents procédés de transformation pour en modifier les propriétés physico-chimiques, tels que par exemple les procédés de reformage, d'hydrocraquage de distillats sous vide, d'hydroconversion de résidus atmosphériques ou sous-vide. La composition et l'utilisation des catalyseurs d'hydrotraitement sont particulièrement bien décrits dans l'article de B. S Clausen, H. T. Topsøe, et F.E. Massoth, issu de l'ouvrage *Catalysis Science and Technology*, volume 11 (1996), Springer-Verlag. Après sulfuration, plusieurs espèces de surface sont présentes sur le support, qui ne présentent pas toutes de bonnes performances pour les réactions souhaitées. Ces espèces sont particulièrement bien décrites dans la publication réalisée par Topsøe et al. parue dans le numéro 26 de *Catalysis Review Science and Engineering* de 1984, pages 395-420.

Le durcissement des normes de pollution automobile dans la communauté européenne (Journal Officiel de l'Union européenne, L76, 22 mars 2003, Directive 2003/70/CE, pages L76/10-L76/19) va contraindre les raffineurs à réduire très fortement la teneur en soufre dans les carburants diesel et les essences (au maximum 10 parties par million poids (ppm) de soufre au 1<sup>er</sup> janvier 2009, contre 50 ppm au 1<sup>er</sup> janvier 2005). Ces contraintes vont se traduire par un besoin de nouvelles unités de raffinage ou bien par une forte augmentation de l'activité à iso-volume des catalyseurs d'hydrotraitement.

Pour améliorer l'activité des catalyseurs, il est donc nécessaire d'optimiser chaque étape de leur préparation pour avoir un maximum d'espèces de surface présentant une bonne activité en hydrotraitement. En particulier, il faut contrôler les interactions entre le support et les précurseurs de la phase active qui aboutissent à des espèces réfractaires à la sulfuration (par exemple,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), inutiles à l'acte catalytique et ayant des effets indésirables sur l'activité catalytique. Ces interactions entre le support aluminique et les sels précurseurs en solution sont bien

connues de l'homme de l'art : les ions  $\text{Al}^{3+}$  extraits de la matrice aluminique peuvent former des hétéropolyanions d'Anderson de formule  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  mis en évidence par Carrier et al. (Journal of the American Chemical Society 1997, 119 (42), 10137-10146). La formation d'hétéropolyanions d'Anderson est détectée en spectrométrie Raman au niveau de la surface du support aluminique. Par ailleurs, pour de fortes teneurs en molybdène, des phases réfractaires à la sulfuration peuvent se former par frittage à la surface du catalyseur comme les phases  $\text{CoMoO}_4$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (B. S. Clausen, H. T. Topsøe, et F.E. Massoth, issu de l'ouvrage Catalysis Science and Technology, volume 11 (1996), Springer-Verlag).

Afin d'augmenter l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement, il apparaît donc important de mieux contrôler les différentes étapes de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement, en particulier les interactions entre le support et les précurseurs de la phase active. Ainsi, par rapport aux catalyseurs élaborés classiquement en utilisant de l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt ou de nickel, une solution pour éviter la formation de  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  peut être l'utilisation d'hétéropolyanions phosphomolybdiques. Ceux-ci sont traditionnellement obtenus par introduction de l'acide phosphorique en co-imprégnation avec les précurseurs de la phase active. Le molybdène est protégé par formation d'hétéropolyanions phosphomolybdiques plus stables que l'hétéropolyanion  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ .

En outre, il est connu de l'homme de l'art que les catalyseurs dopés au phosphore présentent une meilleure activité catalytique. Des hétéropolyanions de type Keggin  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}^{7-}$  ainsi que l'hétéropolyanion  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$  sont désormais ainsi couramment utilisés de nos jours pour la préparation des catalyseurs. Il a ainsi été montré dans Journal of the American Chemical Society 2004, 126 (44), 14548-14556) que l'utilisation de l'hétéropolyanion  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$  était particulièrement avantageuse. Cet hétéropolyanion est obtenu pour des ratio molaire P/Mo en solution d'imprégnation supérieurs ou égaux à 0,4.

Néanmoins, l'introduction d'acide phosphorique dans les solutions d'imprégnation, ainsi que les faibles pH des solutions hétéropolyanioniques, entraîne un phénomène plus important de dissolution partielle du support. Ceci se traduit par une dégradation des paramètres texturaux, notamment la baisse de la surface spécifique BET sur le catalyseur final (voir Applied Catalysis 56 (1989) 197-206 en particulier page 202). Or, une telle baisse nuit à la dispersion des précurseurs de phase active à la surface du support, pouvant conduire à la formation par frittage de phase réfractaires  $\text{CoMoO}_4$  (respectivement  $\text{NiMoO}_4$ ) et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (respectivement  $\text{NiO}$ ) lors d'une éventuelle calcination.

Un phénomène similaire s'observe avec les hétéropolyanions phosphotungstiques.

Il apparaît donc intéressant de trouver des moyens de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement en général, et en particulier les catalyseurs CoMoP ou NiMoP, autres que ceux existants.

Le brevet US 4743574 Intevap propose une solution consistant à introduire préalablement tout le phosphore dans le support. Le brevet décrit une méthode de préparation d'un catalyseur pour l'hydrodésulfuration et l'hydrodéazotation contenant un support aluminophosphate ou aluminoborate et permettant la mise en oeuvre d'une teneur réduite en Cobalt. En utilisant un support à base d'aluminophosphate (ou d'aluminoborate), c'est à dire en ajoutant de faibles quantités de phosphore sous forme  $P_2O_5$  (ou de bore sous forme  $B_2O_3$ ) à de l'alumine avant le dépôt des métaux constituant la phase active sur le support, les interactions entre lesdits métaux et l'alumine sont diminuées, ce qui permet de diminuer la quantité de métal constituant la phase active engagée, en particulier la quantité de Cobalt, sans perte d'activité catalytique. Néanmoins, la mise en forme de tels supports est délicate du fait des propriétés asséchantes de l'anhydride phosphorique ( $P_2O_5$ ) et ne permet pas l'amélioration de la surface BET du catalyseur final, ce qui entraîne une diminution de la dispersion des précurseurs de la phase active à la surface du support.

Un avantage de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement permettant l'introduction de phosphore sous la forme d'un composé phosphoré par une étape d'imprégnation d'un précurseur catalytique séché et/ou calciné contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB et un support amorphe, ledit catalyseur d'hydrotraitement obtenu présentant une meilleure activité catalytique par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement permettant l'introduction d'une quantité non négligeable phosphore sous la forme d'un composé phosphoré par une étape d'imprégnation d'un précurseur catalytique séché et/ou calciné contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB et un support amorphe, tout en maintenant la surface spécifique, calculée en  $m^2$  par gramme d'alumine, entre le précurseur catalytique séché et/ou calciné de départ et le catalyseur final obtenu par le procédé selon l'invention.

Il a maintenant été trouvé dans le cadre de l'invention un procédé remédiant aux problèmes précédemment cités et qui contrairement à l'art antérieur, permettent de modérer l'éventuelle diminution de la surface BET. La présente invention décrit un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement comprenant les étapes suivantes :

- a) au moins une étape d'imprégnation d'un précurseur catalytique séché et/ou calciné contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB et un support amorphe, par une solution d'imprégnation constituée d'au moins un composé phosphoré en solution dans au moins un solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20,
- b) une étape de maturation dudit précurseur catalytique imprégné issu de l'étape a),
- c) une étape de séchage, sans étape de calcination ultérieure, dudit précurseur catalytique issu de l'étape b).

Sans être lié par une quelconque théorie, il est probable que le procédé selon l'invention, du fait de son étape a), permettant au moins une imprégnation d'un précurseur catalytique contenant préalablement au moins un élément du groupe VIII et/ou VIB et un support amorphe, de préférence l'alumine, par une solution d'imprégnation constituée d'au moins un composé phosphoré en solution dans au moins un solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20, permet d'éviter la mise en contact direct du support amorphe, de préférence l'alumine avec ledit composé phosphoré. Le procédé selon l'invention permet donc d'éviter le phénomène de dissolution du support amorphe, de préférence l'alumine, en présence du composé phosphoré, évitant ainsi une diminution de la surface BET.

Le précurseur catalytique séché et/ou calciné contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB et un support amorphe, utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention, ainsi que son mode de préparation sont décrits ci dessous.

Ledit précurseur catalytique utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention peut être préparé pour une grande part par toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier.

Ledit précurseur catalytique contient une fonction hydro-deshydrogénante constituée d'au moins un élément du groupe VIII et/ou d'au moins un élément du groupe VIB et contient éventuellement du phosphore et/ou du silicium en tant que dopant et un support amorphe.

Le support amorphe dudit précurseur catalytique généralement utilisé est choisi dans le groupe formé par l'alumine et la silice alumine.

Dans le cas où le support amorphe est la silice- alumine, ledit support amorphe contient de préférence au moins 40 % en poids d'alumine.

De préférence, ledit support amorphe est constituée d'alumine et de manière très préférée, d'alumine gamma.

Dans le cas où le support amorphe est de l'alumine, ledit support amorphe est avantageusement mis en forme de la manière suivante : une matrice constituée d'un gel humide d'alumine, tel que par exemple l'oxyhydroxyde d'aluminium hydraté est mélangé à une solution aqueuse acide telle que par exemple une solution d'acide nitrique, puis malaxé. Il s'agit de la peptisation. A l'issue du malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris de préférence entre 0,4 et 4 mm. Les extrudés subissent ensuite une étape de séchage à une température de séchage comprise entre 80 et 150°C. La mise en forme dudit support amorphe est ensuite avantageusement suivie d'une étape de calcination, opérant à une température de calcination comprise entre 300 et 600 °C.

La fonction hydro-deshydrogénante dudit précurseur catalytique est assurée par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seul ou en mélange et/ou par au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique choisi parmi le cobalt et le nickel, pris seul ou en mélange.

La teneur totale en éléments hydro-déshydrogénants des groupes VIB et/ou VIII est avantageusement supérieure à 2,5 % poids oxyde par rapport au poids total du catalyseur.

Dans le cas où une activité importante en hydrodésulfuration est souhaitée, les métaux de la fonction hydro-deshydrogénante consistent avantageusement en l'association de cobalt et de molybdène ; si une forte activité en hydrodésazotation est recherchée, une association de nickel et de molybdène ou de tungstène est préférée.

Les précurseurs des éléments du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide

phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène ou l'acide phosphotungstique.]

Les quantités des précurseurs des éléments du groupe VIB sont avantageusement compris entre 5 et 35% poids d'oxydes par rapport à la masse totale du précurseur catalytique, de préférence entre 15 et 30% poids et de manière très préférée, entre 16 et 29% poids.

Les précurseurs des éléments du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates des éléments du groupe VIII. Dans le cas où l'élément du groupe VIII utilisé est le cobalt, l'hydroxyde de cobalt, et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée. Dans le cas où l'élément du groupe VIII utilisé est le nickel, l'hydroxycarbonate de nickel est utilisé de manière préférée.

Les quantités des précurseurs des éléments du groupe VIII sont avantageusement compris entre 1 et 10% poids d'oxydes par rapport à la masse totale du précurseur catalytique, de préférence entre 1,5 et 9% poids et de manière très préférée, entre 2 et 8% poids.

La fonction hydro-deshydrogénante dudit précurseur catalytique peut avantageusement être introduite dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières.

Ladite fonction hydro-deshydrogénante peut avantageusement être introduite au moins en partie lors de la mise en forme dudit support amorphe ou de préférence après cette mise en forme.

Dans le cas où la fonction hydro-deshydrogénante est introduite au moins en partie lors de la mise en forme dudit support amorphe, elle peut avantageusement être introduite en partie seulement au moment du malaxage avec un gel d'oxyde choisi comme matrice, le reste de l'(des ) élément(s) hydrogénant(s) étant alors introduit après le malaxage, et de préférence après calcination du support préformé. Ladite fonction hydro-deshydrogénante peut également être avantageusement introduite en totalité au moment du malaxage avec le gel d'oxyde choisi comme matrice.

De manière préférée, le métal du groupe VIB est introduit en même temps ou juste après le métal du groupe VIII, quel que soit le mode d'introduction.

Dans le cas où la fonction hydro-deshydrogénante est introduite au moins en partie et de préférence en totalité, après la mise en forme dudit support amorphe, l'introduction de ladite fonction hydro-deshydrogénante sur le support amorphe peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnation en excès de solution sur le support mis en forme et calciné, ou de préférence par une ou

plusieurs imprégnation à sec et de manière très préféré par une imprégnation à sec dudit support mis en forme et calciné, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux. De manière préférée, la fonction hydro-déshydrogénante est introduite en totalité après la mise en forme dudit amorphe, par une imprégnation à sec dudit support à l'aide d'une solution d'imprégnation contenant les sels précurseurs des métaux. L'introduction de ladite fonction hydro-déshydrogénante peut également être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations du support mis en forme et calciné, par une solution du (ou des) précurseur(s) de l'oxyde du métal du groupe VIII lorsque le (ou les) précurseur(s) des oxydes du métal du groupe VIB a (ont) été préalablement introduit(s) au moment du malaxage du support. Dans le cas où les éléments sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de calcination intermédiaire du catalyseur est en général effectuée, à une température comprise entre 250 et 500 °C.

Un dopant du catalyseur choisi parmi le phosphore, le bore, le fluor et le silicium, pris seul ou en mélange, et de préférence ledit dopant étant le phosphore, peut également être avantageusement introduit. Ledit dopant peut être avantageusement introduit seul ou en mélange avec le métal ou les métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII. Il peut avantageusement être introduit juste avant ou juste après la peptisation de la matrice choisie, telle que par exemple et de préférence l'oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite) précurseur de l'alumine. Ledit dopant peut également être avantageusement introduit en mélange avec le métal du groupe VIB ou le métal du groupe VIII, en totalité ou en partie sur le support amorphe mis en forme, de préférence l'alumine sous forme extrudée, par une imprégnation à sec dudit support amorphe à l'aide d'une solution contenant les sels précurseurs des métaux et le précurseur du dopant.

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , les silanes, les polysilanes, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ou le fluorosilicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être également ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type polyalkyl siloxane en suspension dans l'eau.

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , le biborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool ou encore dans un mélange eau/ethanolamine.



La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , mais ses sels et esters comme phosphates d'ammonium conviennent également.

Les sources de fluor qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium  $(NH_4)_2SiF_6$  ou de sodium  $Na_2SiF_6$ , le tétrafluorure de silicium  $SiF_4$ . Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, ou de fluorure d'ammonium ou encore de bifluorure d'ammonium.

Le dopant est avantageusement introduit dans le précurseur catalytique dans une quantité d'oxyde dudit dopant comprise entre 0,1 à 40 %, de préférence de 0,1 à 30 % et de manière encore plus préférée de 0,1 à 20 % lorsque ledit dopant est choisi parmi le bore et le silicium, (les % étant exprimés en % poids d'oxydes).

Le dopant peut également être avantageusement introduit dans le précurseur catalytique dans une quantité d'oxyde dudit dopant comprise entre 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10%, lorsque ledit dopant est le phosphore, (les % étant exprimés en % poids d'oxydes).

Le dopant peut également être avantageusement introduit dans le précurseur catalytique dans une quantité d'oxyde dudit dopant comprise entre 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10%, lorsque ledit dopant est le fluor (les % étant exprimés en % d'oxydes).

L'introduction de ladite fonction hydro-deshydrogénante et éventuellement d'un dopant du catalyseur dans ou sur le support mis en forme et calciné est ensuite avantageusement suivie d'une étape de séchage au cours de laquelle le solvant des sels métalliques, précurseurs du (ou des) oxydes de métal(aux) (généralement de l'eau) est éliminé, à une température comprise entre 50 et 150 °C.

L'étape de séchage du précurseur catalytique ainsi obtenu est ensuite éventuellement suivie d'une étape de calcination sous air, à une température comprise entre 200 et 500°C, ladite étape de

calcination étant destinée à structurer la phase oxyde du précurseur catalytique obtenu et d'augmenter la stabilité dudit précurseur catalytique et ainsi sa durée de vie dans l'unité.

Notons enfin que cette liste n'est pas limitative, puisqu'un grand nombre de variantes peuvent être mises en œuvre.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de préparation du précurseur catalytique utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention, ledit précurseur catalytique est obtenu par imprégnation d'une solution du (ou des) précurseur(s) de l'oxyde du métal du groupe VIII et/ou du (ou des) précurseur(s) des oxydes du métal du groupe VIB sur un support mis en forme et calciné, suivie d'un séchage à une température de séchage comprise entre 50 et 150 °C. Le précurseur catalytique ainsi obtenu est donc un précurseur catalytique séché.

Selon un mode de réalisation très préféré du procédé de préparation du précurseur catalytique utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention, la solution d'imprégnation ci-dessus contient également au moins un dopant choisi parmi le phosphore et le silicium, pris seul ou en mélange.

Selon un autre mode de réalisation préféré du procédé de préparation du précurseur catalytique utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention, ledit précurseur catalytique est obtenu par imprégnation d'une solution du (ou des) précurseur(s) de l'oxyde du métal du groupe VIII et/ou du (ou des) précurseur(s) des oxydes du métal du groupe VIB sur un support mis en forme et calciné, suivie d'un séchage à une température de séchage comprise entre 50 et 150°C et d'une calcination sous air, à une température comprise entre 200 et 500°C. Le précurseur catalytique ainsi obtenu est donc un précurseur catalytique calciné.

Selon un autre mode de réalisation très préféré du procédé de préparation du précurseur catalytique utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention, la solution d'imprégnation ci-dessus contient également au moins un dopant choisi parmi le phosphore et le silicium, pris seul ou en mélange.

Le précurseur catalytique séché et/ou calciné ainsi obtenu est ensuite utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention.

Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, le précurseur catalytique séché et/ou calciné contient au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB et un support amorphe.

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné contient au moins un élément du groupe VIII, choisi parmi le cobalt et le nickel, pris seul ou en mélange et/ou au moins un élément du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seul ou en mélange, au moins un dopant choisi dans le groupe formé par le phosphore et le silicium, pris seul ou en mélange et un support amorphe choisi parmi l'alumine et la silice alumine.

Selon un mode de réalisation très préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné contient au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIII étant le cobalt et au moins un élément du groupe VIB, ledit élément du groupe VIB étant le molybdène, du phosphore en tant que dopant et un support alumine amorphe.

Selon un autre mode de réalisation très préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné contient au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIII étant le nickel et au moins un élément du groupe VIB, ledit élément du groupe VIB étant le molybdène, du phosphore en tant que dopant et un support alumine amorphe.

Selon un autre mode de réalisation très préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné contient au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIII étant le nickel et au moins un élément du groupe VIB, ledit élément du groupe VIB étant le tungstène, du phosphore en tant que dopant et un support alumine amorphe.

Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné est imprégné par une solution d'imprégnation constituée d'au moins un composé phosphoré en solution dans au moins un solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20.

Le composé phosphoré de la solution d'imprégnation de l'étape a) du procédé selon l'invention est avantageusement choisi dans le groupe formé l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , l'acide métaphosphorique et le pentoxyde de phosphore ou anhydride phosphorique  $P_2O_5$  ou  $P_4O_{10}$ , pris seuls ou en mélange, et de préférence, ledit composé phosphoré est l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ .

Le composé phosphoré de la solution d'imprégnation de l'étape a) du procédé selon l'invention peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le dibutylphosphate, le triisobutyl phosphate, les esters de phosphate et les éthers de phosphate, pris seul ou en mélange.

Le composé phosphoré de la solution d'imprégnation de l'étape a) du procédé selon l'invention peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le phosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , le phosphate de diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , et le polyphosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , pris seul ou en mélange.

Ledit composé phosphoré est avantageusement introduit dans la solution d'imprégnation de l'étape a) du procédé selon l'invention dans une quantité correspondant à un rapport molaire de phosphore P par métal (métaux) du groupe VIB dudit précurseur catalytique compris entre 0,001 à 3 mole/mole, de préférence compris entre 0,005 à 2 mole/mole, de manière préférée compris entre 0,005 et 1 mole/mole et de manière très préférée, compris entre 0,01 et 1 mole/mole.

Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, le composé phosphoré est introduit sur le précurseur catalytique séché et/ou calciné par au moins une étape d'imprégnation et de préférence par une seule étape d'imprégnation d'une solution d'imprégnation sur ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné décrit plus haut.

Ledit composé phosphoré peut avantageusement être déposé soit par imprégnation en slurry, soit par imprégnation en excès, soit par imprégnation à sec, soit par tous autres moyens connus de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, l'étape a) est seule une étape d'imprégnation à sec.

Conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention, la solution d'imprégnation de l'étape a) est constituée d'au moins un composé phosphoré, et de préférence d'un seul composé phosphoré en solution dans au moins un solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20.

Dans le cas où ladite solution d'imprégnation de l'étape a) du procédé selon l'invention est constituée d'au moins un composé phosphoré en solution dans plus d'un solvant polaire, c'est-à-dire dans un mélange de solvants polaire, chacun des solvants constituant le mélange de solvants polaires présente avantageusement, une constante diélectrique supérieure à 20, et de préférence supérieure à 24.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé selon l'invention, ladite solution d'imprégnation est constituée d'au moins un composé phosphoré et de préférence d'un seul composé phosphoré en solution dans un seul solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20.

De manière très préférée, ladite solution d'imprégnation est constituée d'au moins un composé phosphoré et de préférence d'un seul composé phosphoré en solution dans un seul solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 24.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé selon l'invention, ladite solution d'imprégnation est constituée d'au moins un composé phosphoré et de préférence d'un seul composé phosphoré en solution dans un mélange de deux solvants polaires, chacun des deux solvants polaires présentant une constante diélectrique supérieure à 20.

De manière très préférée, ladite solution d'imprégnation est constituée d'au moins un composé phosphoré et de préférence d'un seul composé phosphoré en solution dans un mélange de deux solvants polaires, chacun des deux solvants polaires présentant une constante diélectrique supérieure à 24.

Selon un troisième mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé selon l'invention, ladite solution d'imprégnation est constituée uniquement d'au moins un composé phosphoré et de préférence uniquement d'un seul composé phosphoré en solution dans au moins un solvant polaire, dépourvu de métaux, de constante diélectrique supérieure à 20.

De manière préférée, ladite solution d'imprégnation est constituée uniquement d'au moins un composé phosphoré et de préférence uniquement d'un seul composé phosphoré en solution dans un seul solvant polaire, dépourvu de métaux, de constante diélectrique supérieure à 20.

De manière très préférée, ladite solution d'imprégnation est constituée uniquement d'au moins un composé phosphoré et de préférence uniquement d'un seul composé phosphoré en solution dans un mélange de deux solvants polaires, dépourvu de métaux, chacun des deux solvants polaires présentant une constante diélectrique supérieure à 20.

Selon un troisième mode de réalisation encore plus préféré de l'étape a) du procédé selon l'invention, ladite solution d'imprégnation est constituée uniquement d'au moins un composé phosphoré et de préférence uniquement d'un seul composé phosphoré en solution dans au moins un solvant polaire, dépourvu de métaux, de constante diélectrique supérieure à 24.

De manière préférée, ladite solution d'imprégnation est constituée uniquement d'au moins un composé phosphoré et de préférence uniquement d'un seul composé phosphoré en solution dans un seul solvant polaire, dépourvu de métaux, de constante diélectrique supérieure à 24.

De manière très préférée, ladite solution d'imprégnation est constituée uniquement d'au moins un composé phosphoré et de préférence uniquement d'un seul composé phosphoré en solution dans un mélange de deux solvants polaires, dépourvu de métaux, chacun des deux solvants polaires présentant une constante diélectrique supérieure à 24.

Ledit solvant polaire utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention est avantageusement choisi dans le groupe des solvants protiques polaires choisis parmi le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol et le 1,2-éthanediol, pris seul ou en mélange.

Ledit solvant polaire utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde) ou le sulfolane, pris seul ou en mélange.

De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire.

Une liste des solvants polaires usuels ainsi que leur constante diélectrique peut être trouvée dans le livre "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474)

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, il est possible de réaliser plusieurs étapes d'imprégnation successives utilisant une solution d'imprégnation constituée d'au moins un composé phosphoré, et de préférence d'un seul composé phosphoré en solution dans un solvant polaire adéquat défini ci dessus.

Conformément à l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, le précurseur catalytique imprégné issu de l'étape a) d'imprégnation est soumis à d'une étape de maturation particulièrement importante pour l'invention. L'étape b) de maturation dudit précurseur catalytique imprégné issu de l'étape a) est avantageusement réalisée à pression atmosphérique et à une température comprise entre la température ambiante et 60°C et pendant une durée de maturation comprise entre 12 heures et 340 heures et de préférence comprise entre 24 heures et 170 heures. La durée de la maturation est avantageusement fonction de la température à laquelle cette étape est réalisée. Un moyen de vérifier que la durée de maturation est suffisante est de caractériser la

répartition du phosphore dans le précurseur catalytique imprégné issu de l'étape a) du procédé selon l'invention, par des techniques, telles qu'une microsonde de Castaing donnant un profil de répartition des divers éléments, une microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseur, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. En particulier, pour une maturation trop courte, le phosphore sera réparti en croûte par rapport audit précurseur catalytique quand celui ci contient du phosphore.

Conformément à l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, le précurseur catalytique issu de l'étape b) est soumis à une étape de séchage, sans étape de calcination ultérieure dudit précurseur catalytique issu de l'étape b).

Le but de cette étape est avantageusement d'enlever tout ou partie du solvant ayant permis l'introduction dudit composé phosphoré. L'étape c) de séchage du procédé selon l'invention est avantageusement effectuée par toute technique connue de l'homme du métier. L'étape c) de séchage du procédé selon l'invention est avantageusement effectuée dans une étuve à pression atmosphérique ou à pression réduite et à une température comprise entre 50 et 200°C, de préférence comprise entre 60 et 190 °C et de manière très préférée, comprise entre 60 et 150 °C, pendant une durée de séchage comprise entre 30 minutes et 4 heures et de préférence entre 1 heure et 3 heures. Le séchage peut avantageusement être effectué en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote.

A l'issue de l'étape c) du procédé selon l'invention, on obtient un catalyseur séché, qui n'est soumis à aucune étape de calcination ultérieure.

Avant son utilisation, il est avantageux de transformer un catalyseur dans lequel les métaux se trouvent sous une forme oxyde, en un catalyseur sulfure afin de former son espèce active. Cette phase d'activation ou de sulfuration s'effectue avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré par les méthodes bien connues de l'homme de l'art.

A l'issue de l'étape c) du procédé selon l'invention, ledit catalyseur séché obtenu est avantageusement soumis à une étape d) de sulfuration, sans étape de calcination intermédiaire.

Ledit catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape c) du procédé selon l'invention est avantageusement sulfuré de manière ex situ ou in situ. Les agents sulfurants sont avantageusement le

gaz  $H_2S$  ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composé contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les alkyldisulfures tel que par exemple le diméthylsulfure, les alkylsulfures, tel que par exemple le diméthylsulfure, le n-butylmercaptan, les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure tels que par exemple le TPS-37 ou le TPS-54 commercialisés par la société ARKEMA, ou tout autre composé connus de l'homme du métier permettant d'obtenir une bonne sulfuration du catalyseur.

Les catalyseurs séchés obtenus par le procédé selon l'invention et ayant préalablement subi une étape d) de sulfuration sont avantageusement utilisés pour les réactions d'hydroraffinage et d'hydroconversion de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel et plus particulièrement pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodéazotation, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodémétallation, et d'hydroconversion de charges hydrocarbonées contenant des composés aromatiques et/ou oléfiniques et/ou naphéniques et/ou paraffiniques, lesdites charges contenant éventuellement des métaux et/ou de l'azote et/ou de l'oxygène et/ou du soufre. Dans ces utilisations, les catalyseurs obtenus par le procédé selon l'invention et ayant éventuellement préalablement subi une étape d) de sulfuration présentent une activité améliorée par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

Les catalyseurs séchés amorphes obtenus par le procédé selon l'invention et ayant préalablement subi une étape d) de sulfuration peuvent également être avantageusement utilisés pour les réactions d'hydrocraquage.

Plus particulièrement, les charges employées dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydroraffinage et d'hydroconversion de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont avantageusement des essences, des gas-oils, des gas-oils sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, prises seules ou en mélanges. Elles contiennent avantageusement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et/ou au moins un métal.

Les conditions opératoires utilisés dans les procédés mettant en œuvre les réactions d'hydroraffinage et d'hydroconversion de charges hydrocarbonées décrites ci-dessus sont



généralement les suivantes : la température est avantageusement comprise entre 180 et 450 °C, et de préférence entre 250 et 440 °C, la pression est avantageusement comprise entre 0,5 et 30 MPa, et de préférence entre 1 et 18 MPa, la vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 20 h<sup>-1</sup> et de préférence entre 0,2 et 5 h<sup>-1</sup>, et le rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide est avantageusement compris entre 50 l/l à 2000 l/l.

Les catalyseurs séchés obtenus par le procédé selon l'invention et ayant éventuellement préalablement subi une étape d) de sulfuration peuvent aussi avantageusement être utilisés lors du pré-traitement des charges de craquage catalytique et en première étape d'un hydrocraquage ou d'une hydroconversion douce. Ils sont alors généralement employés en amont d'un catalyseur acide, zéolithique ou non zéolithique utilisé dans la deuxième étape du traitement.

Les exemples qui suivent démontrent le gain d'activité important sur les catalyseurs préparés selon le procédé selon l'invention par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur et précisent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### EXEMPLES

Pour tous les exemples de préparation de catalyseurs de la présente invention, une alumine a été utilisée comme support.

#### Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur séché C1' et d'un catalyseur calciné C1 de type CoMoP (non-conforme à l'invention)

On a utilisé une matrice composée de boehmite tabulaire ultrafine ou gel d'alumine, commercialisée sous le nom SB3 par la société Condéa Chemie GmbH. Ce gel a été mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66 % (7 % en poids d'acide par gramme de gel sec), puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,6 mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120 °C, puis calcinés à 540 °C pendant 2 heures sous air humide contenant 40 g d'eau par kg d'air sec. On obtient ainsi des extrudés cylindriques de 1,2 mm de diamètre, ayant une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux de 0,70 cm<sup>3</sup>/g et une distribution en taille de pore monomodale centrée sur 93 Å. L'analyse de la matrice par la diffraction des rayons X révèle que celle-ci est composée uniquement d'alumine gamma cubique de faible cristallinité.

Sur le support d'alumine décrit précédemment et qui se présente sous la forme « extrudé » (67,9 g), on a ajouté du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à chaud de l'oxyde de molybdène (24,34 g) et d'hydroxyde de cobalt (5,34 g) dans la solution d'acide phosphorique (7,47 g) en solution aqueuse ( $V = 57,0 \text{ cm}^3$ ). Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 12 h, puis ils sont séchés une nuit à  $120^\circ\text{C}$ . Le catalyseur séché ainsi obtenu est le catalyseur C1'. Enfin la calcination du catalyseur C1' à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous air sec conduit au catalyseur calciné C1. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique des catalyseurs C1' et C1 (déterminée selon la méthode BET bien connue de l'homme du métier) sont alors les suivantes :

- $\text{MoO}_3$ :	23,4 (% en poids)
- $\text{CoO}$ :	4,1 (% en poids)
- $\text{P}_2\text{O}_5$ :	4,6 (% en poids)
- Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) :	180 ( $\text{m}^2/\text{g}$ de catalyseur), soit 273 $\text{m}^2/\text{g}$ d'alumine dans le catalyseur C1
- $P_{\text{total}}/\text{Mo}$	0,563 mol/mol

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur séché C2' et d'un catalyseur calciné C2 de type CoMoP (non conforme à l'invention)

Le catalyseur calciné C2 est préparé de la même manière que le catalyseur calciné C1, à partir d'alumine mise en forme (70,7 g), de trioxyde de molybdène (24,23 g), d'hydroxyde de cobalt (5,21 g) ainsi que d'une quantité moindre d'acide phosphorique (3,25 g).

De même que dans l'exemple 1, le catalyseur C2' correspond au catalyseur séché obtenu après l'étape de séchage. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique des catalyseurs C2' et C2 sont alors les suivantes :

- $\text{MoO}_3$ :	23,3 (% en poids)
- $\text{CoO}$ :	4,0 (% en poids)
- $\text{P}_2\text{O}_5$ :	2,0 (% en poids)

Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) :	203 ( $\text{m}^2/\text{g}$ de catalyseur), soit 287 $\text{m}^2/\text{g}$ d'alumine présente dans le catalyseur C2.
- $P_{\text{total}}/\text{Mo}$	0,174 mol/mol

Notons qu'une teneur en phosphore plus faible dans la solution d'imprégnation permet d'obtenir un catalyseur calciné C2 de surface spécifique BET plus élevée que celle du catalyseur calciné C1. Cette tendance est plus marquée lorsque cette surface spécifique BET est exprimée par g d'alumine présente dans le catalyseur.

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur séché C3' et d'un catalyseur calciné C3 de type CoMo (non conforme à l'invention)

Le catalyseur calciné C3 est préparé de la même manière que les catalyseurs calcinés C1 et C2 mais en utilisant une solution d'imprégnation différente, à base d'hétéropolyanions de type  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ . La préparation de telles solutions d'imprégnation est décrite dans la demande de brevet EP1 393 802 (A1). De même que dans les exemples 1 et 2, le catalyseur C3' correspond au catalyseur séché obtenu après l'étape de séchage. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique des catalyseurs C3' et C3 sont alors les suivantes :

- $\text{MoO}_3$ :	23,0 (% en poids)
- $\text{CoO}$ :	5,3 (% en poids)
- Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) :	214 ( $\text{m}^2/\text{g}$ de catalyseur), soit 298 $\text{m}^2/\text{g}$ d'alumine présente dans le catalyseur C3
- $P_{\text{total}}/\text{Mo}$	0 mol/mol

Notons que ce catalyseur qui ne contient pas de phosphore dans sa solution d'imprégnation a une surface spécifique encore plus élevée que celle de C2 et a fortiori que celle de C1.

Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur C4 et d'un catalyseur C4' par imprégnation du catalyseur calciné C1 et respectivement du catalyseur séché C1' (conforme à l'invention)

Le catalyseur C4 (respectivement le catalyseur C4') est obtenu par une imprégnation selon l'étape a) du procédé selon l'invention du catalyseur CoMoP calciné C1 (respectivement du catalyseur séché C1') de telle sorte que la quantité de phosphore introduit lors de cette étape d'imprégnation est de 0,05 (mol de P)/(mol de Mo présent sur les précurseurs catalytiques calciné C1 et séché C1'). Le précurseur de phosphore utilisé est l'acide phosphorique dissous dans un solvant polaire constitué d'un

mélange eau/éthanol 50/50 volume, chacun des constituants dudit mélange ayant une constante diélectrique supérieure à 20 (la constante diélectrique de l'eau est de 78,4 et la constante diélectrique de l'éthanol est de 24,5). Après une étape de maturation de 48 h, les extrudés sont séchés à 120 °C pendant 2 h sous une pression de 100 mbar. Les teneurs finales en oxydes de métaux, la surface spécifique des catalyseurs C4 et C4' et le rapport molaire phosphore total sur métaux  $P_{\text{total}}/\text{Mo}$  déposés dans les catalyseurs calcinés C4 et séché C4' sont alors les suivants :

- $\text{MoO}_3$  : 23,3 (% en poids)
- $\text{CoO}$  : 4,1 (% en poids)
- $\text{P}_2\text{O}_5$  : 5,1 (% en poids)
- Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) : 179 ( $\text{m}^2/\text{g}$  de catalyseur), soit 273  $\text{m}^2/\text{g}$  d'alumine présente dans le catalyseur C4
- $P_{\text{total}}/\text{Mo}$  : 0,613 mol/mol

Notons que ce catalyseur contient davantage de phosphore mais que sa surface BET n'est que peu modifiée par l'ajout de phosphore par l'imprégnation d'une solution sur les catalyseurs C1 et C1' selon l'étape a) du procédé selon l'invention.

Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur C5 et d'un catalyseur C5' par imprégnation du catalyseur calciné C2 et respectivement du catalyseur séché C2' (conforme à l'invention)

Le catalyseur C5 (respectivement le catalyseur C5') est obtenu par une imprégnation selon l'étape a) du procédé selon l'invention du catalyseur CoMoP calciné C2 (respectivement du catalyseur séché C2') de telle sorte que la quantité de phosphore introduit lors de cette étape d'imprégnation soit de 0,44 (mol de P)/(mol de Mo présent sur les précurseurs catalytiques calciné C2 et séché C2'). Le rapport molaire phosphore total sur métaux  $P_{\text{total}}/\text{Mo}$  déposés dans les catalyseurs calcinés C4 et C5 et séchés C4' et C5' sont ainsi identiques, c'est-à-dire égal à 0,613 (mol de P)/(mol de Mo). Le précurseur de phosphore utilisé est l'acide phosphorique dissous dans un solvant polaire constitué d'un mélange eau/éthanol 50/50 volume, chacun des constituants dudit mélange ayant une constante diélectrique supérieure à 20 (la constante diélectrique de l'eau est de 78,4 et la constante diélectrique de l'éthanol est de 24,5). Après une maturation de 48 h, les extrudés sont séchés à 120 °C pendant 2h sous une pression de 100 mbar. Les teneurs finales en oxydes de métaux, la surface spécifique des

catalyseurs C5 et C5' et le rapport molaire phosphore total sur métaux  $P_{total}/Mo$  déposés dans les catalyseurs calcinés C4 et séché C4' sont alors les suivantes :

- $MoO_3$  : 22,6 (% en poids)
- $CoO$  : 3,9 (% en poids)
- $P_2O_5$  : 5,0 (% en poids)
- Surface spécifique ( $S_{BET}$ ) : 193 ( $m^2/g$  de catalyseur), soit 287  $m^2/g$  d'alumine présente dans le catalyseur C5
- $P_{total}/Mo$  0,614

Notons que ces catalyseurs ont la même formulation finale que les catalyseur C4 et C4' à ceci près qu'il possède une plus grande quantité de phosphore introduite par l'étape a) du procédé selon l'invention. Sa surface spécifique est plus élevée que celle du catalyseur C4 en particulier lorsque cette surface est exprimée par gramme d'alumine présente dans le catalyseur.

Exemple 6 : Préparation d'un catalyseur C6 et d'un catalyseur C6' par imprégnation du catalyseur C3 et respectivement du catalyseur C3' (conforme à l'invention)

Le catalyseur C6 (respectivement le catalyseur C6') est obtenu par une imprégnation selon l'étape a) du procédé selon l'invention du catalyseur CoMo C3 (respectivement du catalyseur C3') de telle sorte que la quantité de phosphore introduit lors de cette étape d'imprégnation soit de 0,613 (mol de P)/(mol de Mo présent sur les précurseurs catalytiques calciné C3 et séché C3'). Ainsi, le rapport molaire phosphore total sur métaux  $P_{total}/Mo$  dans les catalyseurs calcinés C6 et séchés C6' sont identiques à celui des catalyseurs calcinés C4 et C5 et séchés C4' et C5', c'est-à-dire égal à 0,613 (mol de P)/(mol de Mo initialement présent sur le précurseur catalytique). Le précurseur de phosphore utilisé est l'acide phosphorique dissous dans un solvant polaire constitué d'un mélange eau/éthanol 50/50 volume, chacun des constituants dudit mélange ayant une constante diélectrique supérieure à 20 (la constante diélectrique de l'eau est de 78,4 et la constante diélectrique de l'éthanol est de 24,5). Après une maturation de 48 h, les extrudés sont séchés à 120 °C pendant 2h sous une pression de 100 mbar. Les teneurs finales en oxydes de métaux renormalisées et la surface spécifique des catalyseurs C6 et C6' sont alors les suivantes :

- $\text{MoO}_3$  : 21,9 (% en poids)
- $\text{CoO}$  : 5,0 (% en poids)
- $\text{P}_2\text{O}_5$  : 4,8 (% en poids)
- Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) : 200 ( $\text{m}^2/\text{g}$  de catalyseur), soit 298  $\text{m}^2/\text{g}$  d'alumine présente dans le catalyseur C6
- $P_{\text{total}}/\text{Mo}$  0,613

Notons que ces catalyseurs C6 et C6' ont un rapport molaire  $P_{\text{total}}/\text{Mo}$  identique à celui des catalyseurs C4, C4', C5 et C5' à ceci près qu'ils possèdent une plus grande quantité de phosphore introduite selon l'étape a) du procédé selon l'invention. Sa surface spécifique est plus élevée que celle des catalyseurs C5 et C5' et a fortiori des catalyseurs C4 et C4'.

Exemple (non conforme à l'invention)

Les catalyseurs C6 et C6' sont calcinés sous air sec à 450°C pendant deux heures. Les catalyseurs obtenus après calcination sont respectivement C9 et C9'. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique des catalyseurs C9' et C9 (déterminée selon la méthode BET bien connue de l'homme du métier) sont alors les suivantes :

- $\text{MoO}_3$  : 21,4 (% en poids)
- $\text{CoO}$  : 4,9 (% en poids)
- $\text{P}_2\text{O}_5$  : 4,8 (% en poids)
- Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) : 185 ( $\text{m}^2/\text{g}$  de catalyseur), soit 276  $\text{m}^2/\text{g}$  d'alumine dans le catalyseur C9
- $P_{\text{total}}/\text{Mo}$  0,613 mol/mol

On constate que l'étape de calcination supplémentaire ajoutée pour passer de C6 et C6' à C9 et C9' ne permet pas de conserver la haute surface des catalyseurs C6 et C6' conformes à l'invention puisque la surface des catalyseurs C9 et C9' est proche de celle de C1 et C1'.

Exemple 7 : Test comparatif des catalyseurs C1, C2, C3, C1', C2', C3', C4, C4', C5, C5', C6 et C6', C9 et C9' en hydrogénation du toluène dans le cyclohexane sous pression et en présence d'hydrogène sulfuré.

Les catalyseurs précédemment décrits, sont sulfurés in situ en dynamique dans le réacteur tubulaire à lit fixe traversé d'une unité pilote de type Catatest (constructeur : société Géomécanique), les fluides circulant de haut en bas. Les mesures d'activité hydrogénante sont effectuées immédiatement après la sulfuration sous pression et sans remise à l'air avec la charge d'hydrocarbures qui a servi à sulfurer les catalyseurs.

La charge de sulfuration et de test est composée de 5,8 % de diméthyldisulfure (DMDS), 20 % de toluène et 74,2 % de cyclohexane (en poids). On mesure ainsi les activités catalytiques stabilisées de volumes égaux de catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du toluène.

Les conditions de mesure d'activité sont les suivantes :

- Pression totale : 6,0 MPa
- Pression de toluène : 0,38 MPa
- Pression de cyclohexane : 1,55 MPa
- Pression d'hydrogène : 3,64 MPa
- Pression d'H<sub>2</sub>S : 0,22 MPa
- Volume de catalyseur : 40 cm<sup>3</sup>
- Débit de charge : 80 cm<sup>3</sup>/h
- Vitesse spatiale horaire : 2 h<sup>-1</sup>
- Débit d'hydrogène : 36 l/h
- Température de test : 350 °C de sulfuration

Des prélèvements de l'effluent liquide sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La détermination des concentrations molaires en toluène non-converti (T) et des concentrations ses produits d'hydrogénation (le méthylcyclohexane (MCC6), l'éthylcyclopentane (EtCC5) et les diméthylcyclopentanes (DMCC5)) permettent de calculer un taux d'hydrogénation de toluène X<sub>HYD</sub> défini par :

$$X_{\text{HYD}} (\%) = 100 * \frac{(MCCC6 + EtCC5 + DMCC5)}{(T + MCC6 + EtCC5 + DMCC5)}$$

La réaction d'hydrogénation du toluène étant d'ordre 1 dans les conditions de test mises en œuvre et le réacteur se comportant comme un réacteur piston idéal, on calcule l'activité hydrogénante  $A_{HYD}$  des catalyseurs en appliquant la formule :

$$A_{HYD} = \ln(100/(100 - X_{HYD}))$$

Le Tableau 1 compare les activités hydrogénantes relatives desdits catalyseurs, égales au rapport de l'activité du catalyseur considéré sur l'activité du catalyseur C3 non conforme à l'invention et pris comme référence (activité 100 %).

*Tableau 1 : Activités relatives en hydrogénation des catalyseurs calcinés*

	Formulation CoO/MoO <sub>3</sub> / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Proportion de P ajouté selon l'étape a) du procédé selon l'invention par rapport à la quantité totale de P	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g de catalyseur)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g d'alumine dans le catalyseur)	A <sub>HYD</sub> relative par rapport à C3	Gain par rapport au catalyseur de départ
C1	4,1/23,4/4,6	0	180	273	130	-
C2	4,0/23,3/2,0	0	203	287	112	-
C3	5,3/23	0	214	298	100 (référence)	-
C4	4,1/23,3/5,1	8 %	179	273	138	6% par rapport à C1
C5	3,9/22,6/5,0	71 %	193	287	144	29 % par rapport à C2
C6	5,0/21,9/4,8	100 %	200	298	145	45 % par rapport à C3
C9	4,9/21,4/4,8	100 %	185	276	109	gain de 9% par rapport à C3 et perte de 25% d'activité par rapport à C6

Le Tableau 1 montre le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs préparés selon le procédé selon l'invention par rapport au catalyseurs calcinés de référence, non conformes à



l'invention, pour lesquels l'intégralité du phosphore a été déposé sur le catalyseur dans la solution d'imprégnation. Les gains sont d'autant plus importants que la proportion de phosphore introduit selon l'invention par rapport au phosphore total est élevée.

Le Tableau 1 montre également qu'il n'y a pas de diminution de la surface spécifique, calculée en m<sup>2</sup> par gramme d'alumine, entre le précurseur catalytique de départ et le catalyseur final obtenu par le procédé selon l'invention. Celle-ci reste constante.

On constate qu'une calcination ultérieure du catalyseur C6 pour obtenir un catalyseur C9 non conforme à l'invention conduit à la perte du bénéfice lié à l'invention, c'est à dire une perte de surface, une mauvaise dispersion ainsi qu'une perte d'activité.

De la même manière, le Tableau 2 compare les activités hydrogénantes relatives des catalyseurs séchés, égales au rapport de l'activité du catalyseur considéré sur l'activité du catalyseur C3' non conforme à l'invention et pris comme référence (activité 100 %).

De façon surprenante, bien que les catalyseurs contiennent initialement du phosphore et qu'ils n'aient jamais subi de calcination, le Tableau 2 montre le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs séchés préparés selon le procédé selon l'invention par rapport au catalyseurs séchés de référence, non conforme à l'invention, pour lesquels l'intégralité du phosphore a été déposé sur le catalyseur dans la solution d'imprégnation. Notons que le gain en terme d'activité est plus important quand l'invention s'applique à des catalyseurs séchés qu'à des catalyseurs calcinés.

On constate qu'une calcination ultérieure du catalyseur C6' (non conforme à l'invention) conduit à la perte du bénéfice lié à l'invention (perte de surface, mauvaise dispersion, perte d'activité pour C9')

*Tableau 2 : Activités relatives en hydrogénation des catalyseurs séchés*

Catalyseur	Formulation CoO/MoO <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>HYD</sub> relative par rapport à C3	Gain par rapport au catalyseur de départ
C1'	4,1/23,4/4,6	123	-
C2'	4,0/23,3/2,0	105	-
C3'	5,3/23	100 (référence)	-

C4'	4,1/23,3/5,1	148	12 % par rapport à C1'
C5'	3,9/22,6/5,0	154	46 % par rapport à C2'
C6'	5,0/21,9/4,8	153	53 % par rapport à C3'
C9'	4,9/21,4/4,8	105	5% par rapport à C3'. Perte de 31% par rapport à C6'

Exemple 8 : Préparation d'un catalyseur calciné C7 et d'un catalyseur séché C7' de type NiMoP (non-conforme à l'invention).

Le catalyseur séché C7' et sa version calcinée C7 sont préparés de la même manière que leurs homologues C1' et C1, à ceci près que l'hydroxyde de cobalt est remplacé par de l'hydroxycarbonate de nickel. Les quantités de précurseurs utilisés sont les suivantes : 68,2 g d'alumine mise en forme, 24,02 g de trioxyde de molybdène, 11,19 g d'hydroxycarbonate de nickel et 7,47 g d'acide phosphorique.

Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique des catalyseurs C7 et C7' sont alors les suivantes :

- MoO<sub>3</sub> : 23,1 (% en poids)
- NiO : 4,1 (% en poids)
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 4,6 (% en poids)
- Surface spécifique (S<sub>BET</sub>) : 191 (m<sup>2</sup>/g de catalyseur), soit 282 m<sup>2</sup>/g d'alumine présente dans le catalyseur C7.

Exemple 9 : Préparation d'un catalyseur C8 et d'un catalyseur C8' de type NiMoP par imprégnation du catalyseur calciné C7 et respectivement du catalyseur séché C7' (conforme à l'invention)

Le catalyseur C8 (respectivement C8') est obtenu par une imprégnation du catalyseur NiMoP calciné C7 (respectivement du catalyseur séché C7') de telle sorte que la quantité de phosphore introduit lors de cette étape d'imprégnation conforme à l'étape a) du procédé selon l'invention soit de 0,05 mol de P/mol de Mo présent sur le catalyseur. Le précurseur de phosphore utilisé est l'acide phosphorique et le solvant choisi d'après "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, C. Reichardt, Wiley-

VCH, 3eme édition, 2003, pages 472-474 est le DMSO, de constante diélectrique égale à 46. Après une maturation de 48 h, les extrudés sont séchés à 120 °C pendant 2h sous une pression de 100 mbar. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique des catalyseurs C8 et C8' sont alors les suivantes :

- MoO<sub>3</sub> : 23,0 (% en poids)
- CoO : 4,1 (% en poids)
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 5,1 (% en poids)
- Surface spécifique (S<sub>BET</sub>) : 190 (m<sup>2</sup>/g de catalyseur), soit 282 m<sup>2</sup>/g d'alumine présente dans le catalyseur C8.

Exemple 10 : Test comparatif en hydrodésulfuration d'un gazole des catalyseurs C7, C8 et C7', C8'

Les catalyseurs C7, C7', C8 et, C8' précédemment décrits ont également été comparés en test d'hydrodésulfuration d'un gazole dont les principales caractéristiques sont données ci-après :

- Densité à 15 °C : 0,8522
- Soufre : 1,44 % en poids
- Distillation Simulée :
  - PI : 155 °C
  - 10 % : 247 °C
  - 50 % : 315 °C
  - 90 % : 392 °C
  - PF : 444 °C

Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut. Après sulfuration in situ à 350 °C dans l'unité sous pression au moyen du gazole du test auquel est additionné 2 % en poids de diméthylsulfure, le test d'hydrodésulfuration a été conduit dans les conditions opératoires suivantes :

- Pression totale : 7 MPa
- Volume de catalyseur : 30 cm<sup>3</sup>

- Température : 340 °C
- Débit d'hydrogène : 24 l/h
- Débit de charge : 60 cm<sup>3</sup>/h

Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 3. Elles sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur calciné C7 est égale à 100 et en considérant qu'elles sont d'ordre 1,5. La relation liant l'activité et la conversion en hydrodésulfuration (notée %HDS) est la suivante :

$$A_{HDS} = 100 / ([100 - \%HDS]^{0,5}) - 1$$

*Tableau 3 : Activité relative à iso-volume des catalyseurs C7 non conforme et C8 conforme en hydrodésulfuration de gazole*

Catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g de catalyseur)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g d'alumine présente dans le catalyseur)	A <sub>HDS</sub> relativement à C7
C7	191	282	100
C8	190	282	145

Le Tableau 3 montre le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs CoMo est également extrapolable aux catalyseurs NiMo en HDS de gazole. Les performances catalytiques des catalyseurs C7' et C8' testés sont données dans le Tableau 4, le catalyseur séché C7' étant le catalyseur de référence.

Par ailleurs, le Tableau 3 montre également qu'il n'y a pas de diminution de la surface spécifique, calculée en m<sup>2</sup> par gramme d'alumine, entre le précurseur catalytique calciné de départ C7 et le catalyseur final obtenu C8 par le procédé selon l'invention. Au contraire, celle ci reste constante.

*Tableau 4 : Activité relative à iso-volume des catalyseurs C7' non conforme et C8' conforme en hydrodésulfuration de gazole*

Catalyseur	A <sub>HDS</sub> relativement à C7'
C7'	100

C8'	155
-----	-----

Le Tableau 4 montre le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs CoMo est également extrapolable aux catalyseurs NiMo en HDS de gazole.

Exemple 11 : Test en hydrotraitement d'un distillat sous vide

Les catalyseurs C7 et C8 précédemment décrits ont également été comparés en test d'hydrotraitement d'un distillat sous vide dont les principales caractéristiques sont données ci-après :

- Densité à 20 °C : 0,9365
- Soufre : 2,92 % en poids
- Azote total : 1400 ppm poids
- Distillation Simulée :
  - PI : 361 °C
  - 10 % : 430 °C
  - 50 % : 492 °C
  - 90 % : 567 °C
  - PF : 598 °C

Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut. Après sulfuration in situ à 350 °C dans l'unité sous pression au moyen d'un gazole de distillation directe auquel est additionné 2 % en poids de diméthyldisulfure, le test d'hydrotraitement a été conduit dans les conditions opératoires suivantes :

- Pression totale : 12 MPa
- Volume de catalyseur : 40 cm<sup>3</sup>
- Température : 380 °C
- Débit d'hydrogène : 40 l/h
- Débit de charge : 40 cm<sup>3</sup>/h

Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 5 suivant. Elles sont exprimées en activité relative, en prenant celle du catalyseur C7 est égale à 100 et en considérant qu'elles sont d'ordre 1,5. La relation liant l'activité et la conversion en hydrodésulfuration (notée %HDS) est la suivante :

$$A_{\text{HDS}} = A_{\text{HDS}} = 100 / ([ (100 - \% \text{HDS}) ]^{0,5}) - 1$$

La même relation est applicable pour l'hydrodésazotation (% HDN et  $A_{\text{HDN}}$ ).

Par ailleurs, on évalue également la conversion brute en fraction ayant un point d'ébullition inférieur à 380 °C obtenue avec chaque catalyseur. Elle est exprimée à partir des résultats de distillation simulée (méthode ASTM D86) par la relation :

$$\text{Conversion} = (\% 380^+ \text{ charge} - \% 380^- \text{ effluent}) / \% 380^+ \text{ charge}$$

*Tableau 5 : Activité des catalyseurs C7 non conforme et C8 conforme en hydrotraitement de distillat sous vide*

Catalyseur	$A_{\text{HDS}}$ relative à C7	$A_{\text{HDN}}$ relative à C7	Conversion 380 °C - (%)
C7	100	100	25
C8	135	145	29

Le Tableau 6 montre le gain d'activité important obtenu sur le catalyseur préparé selon l'invention par rapport au catalyseur de référence.

Exemple 12 : Préparation d'un catalyseur calciné C9 de type CoMo (non-conforme à l'invention)

Le catalyseur calciné C9 est préparé de la même manière que le catalyseur calciné C3, en utilisant la même solution d'imprégnation, mais diluée d'un facteur 1,35. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique du catalyseur calciné C9 sont alors les suivantes :

- $\text{MoO}_3$  : 17,0 % en poids
- $\text{CoO}$  : 3,9 % en poids
- Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) : 231  $\text{m}^2/\text{g}$

Exemple 13 : Préparation d'un catalyseur C10 de type CoMo par imprégnation du catalyseur calciné C9 (conforme à l'invention)

Le catalyseur C10 est obtenu par une imprégnation du catalyseur calciné C9 de telle sorte que la quantité de phosphore introduit lors de cette étape d'imprégnation soit de 0,015 (mol de P)/(mol de Mo) présent sur le catalyseur. Le précurseur de phosphore utilisé est l'acide phosphorique, et le solvant choisi d'après "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, C. Reichardt, Wiley-VCH, 3eme édition, 2003, pages 472-474 est le méthanol, de constante diélectrique égale à 33. Après une maturation de 96 h, les extrudés sont séchés à 120 °C pendant 2h sous une pression de 100 mbar. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique du catalyseur C10 sont alors les suivantes :

- MoO<sub>3</sub> : 16,8 (% en poids)
- CoO : 3,9 (% en poids)
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 1,0 (% en poids)
- Surface spécifique (S<sub>BET</sub>) : 228 (m<sup>2</sup>/g)

Exemple 14 : Essai comparatif en hydrodésulfuration sélective d'une charge modèle type essence de FCC.

Les catalyseurs C9 (non conforme) et C10 (conforme) précédemment décrits ont été testé dans la réaction de désulfuration sélective d'une charge modèle type essence de FCC. Le test est effectué en réacteur de type Grignard (en batch) à 200 °C sous une pression de 3,5 MPa en hydrogène maintenue constante. La charge modèle est constituée par 1000 ppm de méthyl-3 thiophène et 10 % en poids de diméthyl 2,3-butène-2 dans du n-heptane. Le volume de solution est de 210 cm<sup>3</sup> à froid, la masse de catalyseur testée étant de 4 grammes (avant sulfuration). Avant test, le catalyseur est préalablement sulfuré en banc de sulfuration, sous mélange H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (4 l/h, 15 % en vol d'H<sub>2</sub>S) à 400 °C durant deux heures (rampe de 5 °C/min), puis réduit sous H<sub>2</sub> pur à 200 °C durant deux heures. Le catalyseur est ensuite transféré dans le réacteur Grignard à l'abri de l'air.

La constante de vitesse (normalisée par g de catalyseur) est calculée en considérant un ordre 1 pour la réaction de désulfuration (k<sub>HDS</sub>), et un ordre 0 pour la réaction d'hydrogénation (k<sub>HDO</sub>). On définit la sélectivité d'un catalyseur par le rapport de ses constantes de vitesse, k<sub>HDS</sub>/k<sub>HDO</sub>. Les constantes de vitesses relatives des catalyseurs C9 et C10 ainsi que leur sélectivité sont reportées dans le Tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6 : Constantes de vitesses relatives et sélectivité des catalyseurs C9 (non conforme) et C10 (conforme)

Catalyseur	$k_{\text{HDS}}$	$k_{\text{HDO}}$	$k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$
C9	1,0	2,32	0,43
C10	1,3	2,34	0,56

Le catalyseur C10 conforme à l'invention s'avère à la fois plus actif en désulfuration et plus sélectif que le catalyseur calciné C9 (non conforme).

Exemple 15 : Préparation du catalyseur calciné C11 et du catalyseur séché C11' non conformes à l'invention

Le catalyseur séché C11' non conforme à l'invention est préparé par imprégnation du catalyseur séché C2' par une solution témoin ne contenant pas de composé phosphoré. Le solvant choisi d'après "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474 est le 1,2 éthanediol, de constante diélectrique égale à 38.

Le catalyseur C11 est un catalyseur témoin préparé de la même manière à partir du catalyseur calciné C2.

Exemple 15 : Préparation du catalyseur C12 et du catalyseur C12' par imprégnation respectivement des catalyseurs calciné C2 et séché C2' (conformes à l'invention)

Le catalyseur C12' est préparé de manière conforme à l'invention par imprégnation d'une solution contenant 0,275 mole de phosphore par mole de molybdène présente sur le catalyseur calciné C2. Le composé phosphoré choisi est l'acide phosphorique. Le solvant choisi d'après "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474 est également le 1,2 éthanediol, de constante diélectrique égale à 38. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique du catalyseur C12 sont alors les suivantes :

- $\text{MoO}_3$  : 22,6 (% en poids)
- $\text{CoO}$  : 3,9 (% en poids)
- $\text{P}_2\text{O}_5$  : 5,0 (% en poids)



Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) : 197 ( $\text{m}^2/\text{g}$  de catalyseur), soit 288  $\text{m}^2/\text{g}$  d'alumine contenue dans C12.

Exemple 16 : Préparation du catalyseur C13' non conforme à l'invention

Le catalyseur C13' est préparé par imprégnation d'une solution contenant 0,275 mole de phosphore par mole de molybdène présente sur le catalyseur C2'. Le composé phosphoré choisi est l'acide phosphorique. Le solvant choisi d'après "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474 est le diéthylène glycol diéthyéther, de constante diélectrique égale à 5,7. Ce solvant est très faiblement polaire et n'est donc pas conforme à l'invention. Les teneurs finales en oxydes de métaux recalculées en tenant compte de la perte au feu du catalyseur séché sont :

- $\text{MoO}_3$  : 22,5 (% en poids)
- $\text{CoO}$  : 3,8 (% en poids)
- $\text{P}_2\text{O}_5$  : 5,1 (% en poids)

Exemple 17 : Test comparatif en hydrodésulfuration d'un gazole des catalyseurs C2 (respectivement C2') (non conformes), C11 (respectivement C11') (non conformes), C12 (respectivement C12') (conformes), et C13' (non conforme)

Les catalyseurs C2, C2' (non conformes), C11, C11' (non conformes), C12, C12' (conformes), C13' (non conforme) précédemment décrits ont également été comparés en test d'hydrodésulfuration d'un gazole dont les principales caractéristiques sont décrites dans l'exemple 10 de ce document.

*Tableau 7 : Activité relative à iso-volume des catalyseurs en hydrodésulfuration de gazole*

Catalyseur	$A_{\text{HDS}}$ relativement à C2
C11 non conforme	115
C12 conforme	145

Le Tableau 7 montre que le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs CoMoP est bien lié à la présence du composé phosphoré introduit selon l'étape a) d'imprégnation du procédé selon l'invention.

Les performances catalytiques des catalyseurs C11', C12' et C13' testés sont données dans le Tableau 8, le catalyseur C7' étant le catalyseur de référence.

*Tableau 8 : Activité relative à iso-volume des catalyseurs C11', C12' et C13' en hydrodésulfuration de gazole*

Catalyseur	A <sub>HDS</sub> relativement à C7'
C11' non conforme	135
C12' conforme	175
C13' non conforme	97

De façon surprenant, le Tableau 5 montre que, bien que les catalyseurs de départ contiennent du phosphore qui n'a jamais subi de calcination, un gain d'activité important est bien obtenu par ajout de phosphore dans un solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20 comme le 1,2 éthanediol dans une étape d'imprégnation conforme à l'étape a) du procédé selon l'invention.

Le gain observé pour le catalyseur C11', non conforme à l'invention, imprégné avec une solution ne contenant pas de composé phosphoré est moindre. Par ailleurs, aucun gain d'activité n'est obtenu par ajout d'acide phosphorique dissous dans un solvant très faiblement polaire comme le diéthylène glycol diéthyléther.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement comprenant les étapes suivantes :
  - a) au moins une étape d'imprégnation d'un précurseur catalytique séché et/ou calciné contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB et un support amorphe, par une solution d'imprégnation constituée d'au moins un composé phosphoré en solution dans au moins un solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 20,
  - b) une étape de maturation dudit précurseur catalytique imprégné issu de l'étape a), ladite étape b) de maturation étant réalisée à pression atmosphérique, à une température comprise entre la température ambiante et 60°C et pendant une durée de maturation comprise entre 12 heures et 340 heures.
  - c) une étape de séchage, sans étape de calcination ultérieure, dudit précurseur catalytique issu de l'étape b).
2. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné contient au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIII étant le cobalt et au moins un élément du groupe VIB, ledit élément du groupe VIB étant le molybdène, du phosphore en tant que dopant et un support alumine amorphe.
3. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel ledit précurseur catalytique séché et/ou calciné contient au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIII étant le nickel et au moins un élément du groupe VIB, ledit élément du groupe VIB étant le molybdène, du phosphore en tant que dopant et un support alumine amorphe.
4. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le composé phosphoré de la solution d'imprégnation de l'étape a) est choisi dans le groupe formé par l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , l'acide métaphosphorique et le pentoxyde de phosphore ou anhydride phosphorique  $P_2O_5$  ou  $P_4O_{10}$ , pris seuls ou en mélange.
5. Procédé de préparation selon la revendication 4 dans lequel le composé phosphoré de la solution d'imprégnation de l'étape a) est l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ .
6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit composé phosphoré est introduit dans la solution d'imprégnation dans une quantité correspondant à un rapport molaire de phosphore P par métal (métaux) du groupe VIB dudit précurseur catalytique compris entre 0,001 à 3 mole/mole.

7. Procédé de préparation selon la revendication 6 dans lequel ledit composé phosphoré est introduit dans la solution d'imprégnation dans une quantité correspondant à un rapport molaire de phosphore P par métal (métaux) du groupe VIB dudit précurseur catalytique compris entre de 0,01 à 1 mole/mole.
8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape a) est une seule étape d'imprégnation à sec.
9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la solution d'imprégnation de l'étape a) est constituée d'un seul composé phosphoré en solution dans un seul solvant polaire de constante diélectrique supérieure à 24.
10. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel la solution d'imprégnation de l'étape a) est constituée d'un seul composé phosphoré en solution dans un mélange de deux solvants polaires, chacun des deux solvants polaires présentant une constante diélectrique supérieure à 24.
11. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit solvant polaire est choisi dans le groupe des solvants protiques polaires choisis parmi le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol et le 1,2-éthanediol, pris seul ou en mélange.
12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ledit solvant polaire est choisi dans le groupe formé par le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde) ou le sulfolane, pris seul ou en mélange.
13. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel l'étape c) de séchage est réalisée dans une étuve à pression atmosphérique ou à pression réduite et à une température comprise entre 50 et 200°C.
14. Utilisation du catalyseur obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 13 pour les réactions d'hydroraffinage et d'hydroconversion de charges hydrocarbonées.
15. Utilisation dudit catalyseur selon la revendication 14 pour les réactions d'hydrogénation, d'hydrodéazotation, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodémétallisation, et d'hydroconversion de charges hydrocarbonées contenant des composés aromatiques et/ou oléfiniques et/ou naphténiques et/ou paraffiniques.