



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2250488 C 2008/12/16

(11)(21) **2 250 488**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1998/10/30

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1999/04/30

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/12/16

(30) Priorité/Priority: 1997/10/31 (FR97 13 686)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 47/12* (2006.01),
B01J 23/62 (2006.01), *B01J 23/656* (2006.01),
B01J 23/76 (2006.01), *C07C 15/02* (2006.01),
C07C 15/12 (2006.01), *C10G 35/09* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
LE PELTIER, FABIENNE, FR;
DIDILLON, BLAISE, FR;
CLAUSE, OLIVIER, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROREFORMAGE CATALYTIQUE

(54) Title: CATALYTIC HYDROREFORMING PROCESS

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédés d'hydroréformage catalytique et de production d'aromatiques, en présence d'un catalyseur renfermant au moins un support, au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, et au moins un élément additionnel M choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'étain, le plomb, le rhénium, le gallium, l'indium et le thalium, ledit procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur est préparé selon un procédé dans lequel ledit métal M est introduit dans un solvant aqueux sous la forme d'au moins un composé organométallique comprenant au moins une liaison carbone-M.



PROCÉDÉ D'HYDROREFORMAGE CATALYTIQUE

PRECIS DE LA DIVULGATION

Procédés d'hydoréformage catalytique et de production d'aromatiques, en présence d'un catalyseur renfermant au moins un support, au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, et au moins un élément additionnel M choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'étain, le plomb, le rhénium, le gallium, l'indium et le thallium, ledit procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur est préparé selon un procédé dans lequel ledit métal M est introduit dans un solvant aqueux sous la forme d'au moins un composé organométallique comprenant au moins une liaison carbone-M.

PROCÉDÉ D'HYDROREFORMAGE CATALYTIQUE

La présente invention concerne un nouveau procédé d'hydroréformage catalytique et de production d'aromatiques, en présence d'un catalyseur renfermant au moins un support, au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, et au moins un élément additionnel M choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'étain, le plomb, le rhénium, le gallium, l'indium et le thalium. Ce catalyseur peut aussi contenir un autre élément et/ou un métalloïde tel que le soufre et/ou tout autre élément chimique tel qu'un halogène ou composé halogéné.

Les formulations de catalyseurs utilisés dans les procédés de conversion d'hydrocarbures ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études. Les brevets et publications démontrant que l'addition de promoteurs à un métal de base améliore la qualité des catalyseurs sont fort nombreux.

Pour les catalyseurs de réformage catalytique, on connaît de longue date les catalyseurs acides renfermant outre un support, un métal noble de la famille du platine et au moins un métal additionnel M (FR-A-2 495 605). Ces catalyseurs sont bifonctionnels car ils associent deux fonctions essentielles pour l'obtention de performances correctes : une fonction hydro-déshydrogénante qui assure la déshydrogénation des naphènes et l'hydrogénation de précurseurs de coke et une fonction acide qui assure l'isomérisation des naphènes et des paraffines, et la cyclisation des paraffines longues. Le platine présente une activité hydrogénolysante au détriment des rendements en essence et/ou aromatiques souhaités en réformage catalytique ou dans le procédé de production d'aromatiques. Cette activité hydrogénolysante peut être fortement réduite, donc la sélectivité du catalyseur augmentée, par l'ajout d'un métal additionnel M. Par ailleurs, l'ajout de cet élément M peut aussi augmenter les propriétés hydrogénantes du platine, ce qui favorise l'hydrogénation des précurseurs de coke et donc la stabilité du catalyseur.

Ces éléments sont ajoutés sous différentes formes telles que sels minéraux ou composés organométalliques. La façon dont ces modificateurs sont introduits n'est pas indifférente car elle conditionne fortement les propriétés du catalyseur. Ainsi l'introduction du métal M est avantageusement effectuée à l'aide d'un composé organométallique dudit métal M. Cette technologie d'introduction du métal M a été décrite dans le brevet US 4 548 918 de la demanderesse. Le métal M est introduit sous la forme d'au moins un composé organométallique choisi dans le groupe formé par les complexes, en particulier les complexes carbonyles, polycétoniques des

métaux M et les hydrocarbyles métaux du métal M tels que les alkyles, les cycloalkyles, les aryles, les akylaryles métaux et les arylalkyles métaux.

Cette introduction de l'élément additionnel M sous la forme d'un composé organométallique conduit à des catalyseurs plus performants mais nécessite l'emploi d'un solvant organique. Le solvant d'imprégnation décrit selon la technologie du brevet US 4 548 918 est choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques oxygénés contenant de 2 à 8 atomes de carbone par molécule, et les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques contenant essentiellement de 6 à 15 atomes de carbone par molécule, et les composés organiques oxygénés halogénés contenant de 1 à 15 atomes de carbone par molécule. Ces solvants peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux.

On a maintenant découvert dans la présente invention qu'il est possible de préparer ces catalyseurs particulièrement performants avec une introduction du métal M sous la forme d'un complexe organométallique soluble dans un solvant aqueux. Ceci représente un progrès considérable de facilité de mise en oeuvre lors de la fabrication du catalyseur. En effet, l'usage de quantités industrielles de solvants organiques présente d'importants inconvénients en termes de sécurité (inflammabilité, toxicité) et en termes de coûts.

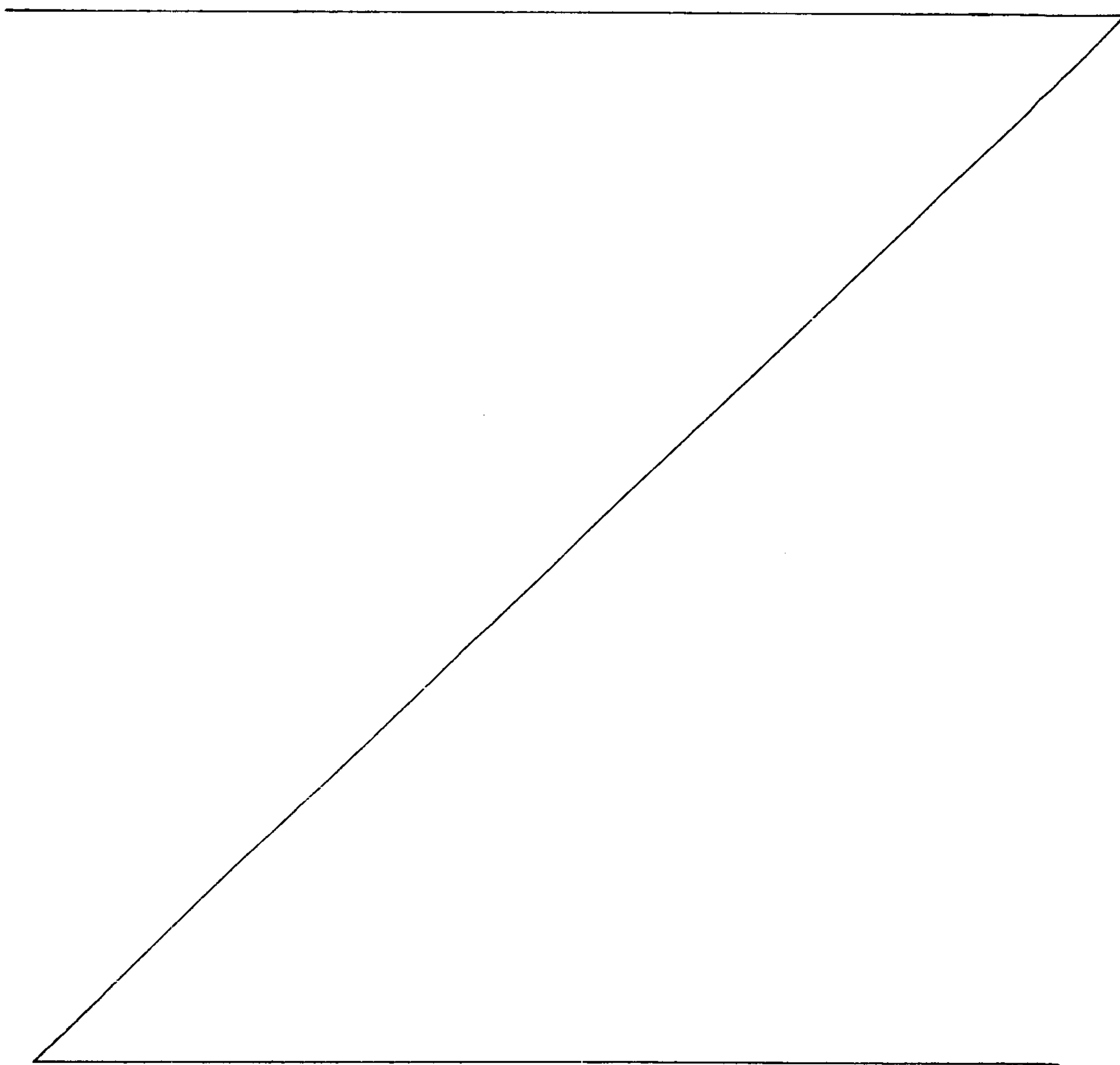
20 La présente invention a pour objet un procédé d'hydroréformage catalytique d'une charge d'hydrocarbures et de production d'aromatiques, en présence d'un catalyseur renfermant au moins un support, au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, et au moins un élément additionnel M choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'étain, le plomb, le rhénium, le gallium, l'indium et le thallium, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur préparé selon un procédé dans lequel l'élément additionnel M est introduit dans un solvant aqueux sous la forme d'au moins un précurseur organométallique, soluble dans un solvant aqueux et comprenant au moins une liaison carbone-M.

2a

Le support du catalyseur selon l'invention comporte au moins un oxyde réfractaire qui est généralement choisi parmi les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIA, IIIB, IVA ou IVB de la classification périodique des éléments tels que par exemple les oxydes de magnésium, d'aluminium, de silicium, de titane, de zirconium, de thorium pris seuls ou en mélange entre eux ou en mélange avec d'autres oxydes de la classification périodique. On peut aussi utiliser le charbon. On peut aussi utiliser des zéolithes ou tamis moléculaires de type X, Y, mordenite, faujasite, ZSM-5, ZSM-4, ZSM-8, ainsi que les mélanges d'oxydes de métaux des groupes IIA, IIIA, IIIB, IVA et IVB avec du matériau zéolithique.

10

Le support préféré est l'alumine, dont la surface spécifique est avantageusement comprise entre 5 et 400 m² par gramme, de préférence entre 50 et 350 m² par gramme.



Le catalyseur selon l'invention, renferme outre un support :

5 a) au moins un métal du groupe VIII choisi parmi l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium. Le platine et l'iridium sont les métaux préférés. Le pourcentage pondéral est choisi entre 0,1 et 10 % et de préférence entre 0,1 et 5 %.

10 b) au moins un élément additionnel M choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'étain, le plomb, le rhénium, le gallium, l'indium et le thallium. L'étain et le germanium sont les éléments préférés. Le pourcentage pondéral est choisi entre 0,01 et 10 %, et de préférence entre 0,02 et 5 %. On peut avantageusement dans certains cas utiliser à la fois au moins deux des métaux de ce groupe.

15 Le catalyseur peut contenir en plus de 0,1 à 3 % poids d'un halogène ou composé halogéné. Il peut aussi contenir de 0,01 à 2 % poids d'un élément tel que le soufre.

20 Le catalyseur peut être préparé par différentes procédures d'imprégnation du support et l'invention n'est pas limitée à une procédure d'imprégnation déterminée. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou des calcinations intermédiaires.

25 L'élément additionnel M peut être introduit lors de l'élaboration du support. Une méthode consiste par exemple à malaxer la poudre humide de support avec les précurseurs du catalyseur et à mettre ensuite en forme et sécher.

30 On peut introduire le métal du groupe VIII, le métal additionnel M, éventuellement l'halogène ou le composé halogéné, éventuellement le métalloïde, simultanément ou successivement, dans n'importe quel ordre. Selon l'invention, la mise en contact de l'élément organométallique M est caractérisé en ce qu'il est introduit dans un solvant aqueux.

35 Dans une autre méthode, le métal additionnel M, peut-être introduit lors de la synthèse du support selon une technique de type Sol-Gel. Par exemple, pour un support contenant de l'alumine, un gel mixte métal M-alumine peut être obtenu en hydrolysant avec une solution aqueuse d'un composé organométallique du métal M une solution organique de $Al(OR')_3$ dans un solvant tel ROH ou R'OH. R et R'

peuvent désigner un groupement alkyl de type méthyl, éthyl, isopropyl, n-propyl, butyl, voire un groupement plus lourd, tel le n-hexyl. Le solvant alcoolique doit être déshydraté de façon poussée avant l'introduction de l'alcoolate d'aluminium. Après l'hydrolyse, un traitement thermique du gel obtenu opéré à une température comprise
 5 entre 200 et 800°C, de préférence entre 300 et 700°C et de manière encore plus préférée entre 400 et 500°C, permet d'assurer la réaction complète du composé organométallique hydrosoluble du métal M avec le gel, ce qui entraîne la formation de l'oxyde mixte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$.

10 Dans une autre méthode le métal M peut être ajouté à un sol d'alumine. Le brevet US-3 929 683 décrit l'introduction de l'étain sous forme de sel, par exemple SnCl_2 dans un sol d'alumine. Selon la présente invention, il est possible d'ajouter un composé organométallique hydrosoluble de métal M à un hydrosol d'alumine, obtenu par exemple en précipitant à pH 4-5 une solution acide de AlCl_3 , puis de favoriser la
 15 réaction du composé du métal M avec l'hydrosol d'alumine, par exemple sous l'effet de la chaleur ou d'une base.

Le précurseur de l'élément M peut être choisi, sans que cette liste soit limitative, dans le groupe des composés halogénés, des hydroxydes, des oxydes, des carbonates, et
 20 des carboxylates de composés organométalliques de l'élément M. Ces composés comprennent au moins une liaison carbone-M. Le précurseur de l'élément M peut être aussi choisi parmi les composés de formule générale $(\text{R}_1)_x\text{M}(\text{R}_2)_y$ avec $x+y=\text{valence}$ du métal M et où R1 est choisi dans le groupe des fonctions alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles et arylalkyles et R2 est une fonction de la forme $\text{C}_a\text{H}_b\text{R}'_c$ où R' représente une fonction hydroxyde, carboxylate, PO_3H ou SO_3H .
 25

Dans une technique de préparation selon l'invention, le catalyseur est obtenu par imprégnation du support, à l'aide d'une solution aqueuse ou organique d'au moins un composé de métal du groupe VIII, le volume de la solution étant de préférence en
 30 excès par rapport au volume de rétention du support ou égal à ce volume. Le support imprégné est ensuite filtré, éventuellement lavé à l'eau distillée puis séché et calciné sous air habituellement entre 110 et environ 500°C, puis ensuite réduit sous hydrogène à une température habituellement comprise entre environ 200 et environ 600°C et de préférence entre environ 300 et environ 500°C. Le produit obtenu est
 35 alors imprégné par une solution aqueuse d'un composé d'étain, de germanium, de plomb, de rhénium, de gallium, d'indium ou de thallium. D'une manière

particulièrement avantageuse, on utilise une solution aqueuse d'un composé carboxylate d'étain, par exemple l'acétate de tributyl étain.

5 Le volume de la solution aqueuse est de préférence égal au volume de rétention du support et de manière encore plus préférée en excès par rapport à ce volume. La valeur de la concentration d'au moins un métal M dans la solution aqueuse est choisie avantageusement entre 0,01 et 25 mmol/l et de manière préférée entre 0,5 et 20 mmol/l et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 15 mmol/l. La valeur de pH de la solution est choisie avantageusement entre 10 et 14 et de manière préférée
10 entre 10 et 12.

Après avoir laissé le contact entre le support imprégné du métal du groupe VIII et la solution contenant au moins un composé de l'élément M pendant plusieurs heures, le produit est filtré, éventuellement lavé à l'eau puis séché. On termine habituellement
15 par une calcination entre 300 et 600°C, de préférence en effectuant un balayage d'air pendant plusieurs heures.

Dans une autre technique selon l'invention, le catalyseur est obtenu par imprégnation d'une solution aqueuse d'au moins un composé dudit métal M, le volume de la solution étant de préférence égal au volume de rétention du support et de manière
20 encore plus préférée en excès par rapport à ce volume. D'une manière particulièrement avantageuse, on utilise une solution aqueuse d'un composé carboxylate d'étain. La valeur de la concentration d'au moins un métal M dans la solution aqueuse est choisie avantageusement entre 0,01 et 25 mmol/l et de manière préférée entre 0,5 et 20 mmol/l et de manière encore plus préférée entre 0,5 et
25 15 mmol/l. La valeur de pH de la solution est choisie avantageusement entre 10 et 14 et de manière préférée entre 10 et 12. Après avoir laissé le contact entre le solide et la solution d'imprégnation pendant plusieurs heures, le produit est ensuite séché. On termine habituellement par une calcination entre 300 et 600°C, de préférence en effectuant un balayage d'air durant plusieurs heures. Le solide obtenu est ensuite
30 imprégné à l'aide d'une solution aqueuse ou organique d'au moins un composé de métal du groupe VIII, le volume de la solution étant de préférence en excès par rapport au volume de rétention du support ou égal à ce volume. Après quelques heures de mise en contact, le produit obtenu est ensuite séché puis calciné sous air entre 300 et 600°C, de préférence en effectuant un balayage d'air durant plusieurs
35 heures.

Avant utilisation on réduit le catalyseur sous hydrogène par exemple entre 20 et 600°C afin d'obtenir une phase métallique active. La procédure de ce traitement consiste par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction, comprise par exemple
5 entre 20 et 600°C, et de préférence entre 90 et 500°C, suivie d'un maintien pendant par exemple durant 1 à 6 heures à cette température.

Cette réduction pouvant être effectuée aussitôt après la calcination, ou plus tard chez l'utilisateur. Il est aussi possible de réduire directement le produits séché directement
10 chez l'utilisateur.

Il est aussi possible d'effectuer la réduction préalable du composé de métal du groupe VIII en solution par des molécules organiques à caractère réducteur tels que l'acide formique. On peut alors introduire le composé de l'élément additionnel M
15 simultanément ou successivement. Une possibilité consiste à filtrer, puis sécher le catalyseur obtenu. Il peut être alors calciné puis réduit dans les conditions décrites ci-dessus. Il est aussi possible d'effectuer la réduction directement à partir du produit séché.

20 Selon l'invention, le catalyseur décrit précédemment est mis en oeuvre dans les procédés de réformage des essences et de production d'aromatiques. Les procédés de réformage permettent d'augmenter l'indice d'octane des fractions essences provenant de la distillation du pétrole brut et/ou d'autres procédés de raffinage. Les procédés de production d'aromatiques fournissent les bases (benzène, toluène et
25 xylènes) utilisables en pétrochimie. Ces procédés revêtent un intérêt supplémentaire en contribuant à la production de quantités importantes d'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrogénation de d'hydrotraitement de la raffinerie. Ces deux procédés se différencient par le choix des conditions opératoires et de la composition de la charge.

30 La charge typique traitée par ces procédés contient des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule. Cette charge est définie, entre autres, par sa densité et sa composition pondérale. Cette charge est mise en contact avec le catalyseur selon la présente invention à une
35 température comprise entre 400 et 700°C. Le débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur peut varier de 0,1 à 10 kg/kg/h. La pression opératoire

peut être fixée entre la pression atmosphérique et 4 MPa. Une partie de l'hydrogène produit est recyclé selon un taux de recyclage molaire compris entre 0,1 et 10. Ce taux est le rapport molaire débit d'hydrogène recyclé sur débit de charge.

- 5 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

On prépare deux catalyseurs A et B renfermant 0.25 % poids de platine, 0.14% poids d'étain et 1.2 % poids de chlore. Le support est une alumine γ de surface spécifique de 210 m² par gramme.

10

Catalyseur A (comparatif)

- Le catalyseur A est préparé selon les techniques de l'art antérieur. A 10 g de support alumine on ajoute 140 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et de chlorure stannique contenant 0,014 g d'étain. On laisse en contact 3 heures et on essore. On met alors le solide en contact avec 140 cm³ d'une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique contenant 0,025 g de platine. On laisse 3 heures en contact, on sèche 1 heure à 120°C puis on calcine pendant 2 heures à 500 °C.
- 15

- 20 Catalyseur B (selon l'invention)

- Une quantité de 10 g de support alumine est mise en contact avec 140 cm³ d'une solution aqueuse ammoniacale (pH 11) contenant 0,014 g d'étain sous la forme de tributyl acétate d'étain (Bu₃SnOC(O)CH₃). Après 3 heures de réaction à la température ambiante, le solide est filtré, puis séché 1 heure à 120°C et calciné à 500°C durant 2 heures. On met alors en contact 10 g de ce solide avec 140 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et d'acide hexachloroplatinique contenant 0,025 g de platine. On laisse 3 heures en contact, on sèche 1 heure à 120°C puis on calcine pendant 2 heures à 500 °C.
- 25

EXEMPLE 2

Les catalyseurs A et B sont soumis à un test de reformage catalytique réalisé dans un réacteur tubulaire isotherme. 10 g de catalyseur sont réduits à 510 °C durant 2 heures sous un débit de 20 litres par heure d'hydrogène. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- charge : n-heptane
- température : 480 ou 510 °C
- pression : 0.8 MPa
- 10 - H₂/nC₇ (molaire) : 4
- débit massique nC₇ liquide /masse de catalyseur : 3 h⁻¹

Les résultats obtenus dans ces conditions sont rapportés dans le tableau 1. Les rendements sont exprimés en % poids par rapport à la charge.

15

Tableau 1

Catalyseurs	Température (°C)	Rendements (% poids)		
		aromatiques	H ₂	C ₁ -C ₄
A	480	25.4	0.92	34.5
	510	39.9	1.62	36.6
B	480	28.2	0.99	27.0
	510	43.7	1.95	33.0

20

Le catalyseur B préparé selon l'invention, en milieu aqueux à partir d'un précurseur organométallique, présente de meilleures performances que le catalyseur A préparé selon les techniques de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydorréformage catalytique d'une charge d'hydrocarbures et de production d'aromatiques, en présence d'un catalyseur renfermant au moins un support, au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, et au moins un élément additionnel M choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'étain, le plomb, le rhénium, le gallium, l'indium et le thallium, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur préparé selon un procédé dans lequel l'élément additionnel M est introduit dans un solvant aqueux sous la forme d'au moins un précurseur organométallique, soluble dans un solvant aqueux et comprenant au moins une liaison carbone-M.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est constituée d'hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, tel que le catalyseur contient en outre au moins un métalloïde.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, tel que le catalyseur contient en outre au moins un halogène ou un composé halogéné.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, tel que dans le catalyseur, le métal du groupe VIII est choisi parmi l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, tel que dans le catalyseur, l'élément M est choisi parmi le germanium et l'étain.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, tel que dans le catalyseur, le précurseur de l'élément M est choisi dans le groupe des hydroxydes, des composés halogénés, des carboxylates de composés

organiques de l'élément M, et des composés de formules générales $(R1)_xM(R2)_y$ avec $x+y=\text{valence du métal M}$ et où R1 est choisi dans le groupe des fonctions alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles et arylalkyles et R2 est une fonction de la forme $C_aH_bR'_c$ où R' représente une fonction hydroxyde, carboxylate, PO_3H ou SO_3H .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, tel que dans le catalyseur, le précurseur de l'élément M est choisi dans le groupe des carboxylates de composés organiques de l'élément M.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, tel que dans le catalyseur, le précurseur de l'élément M est l'acétate de tributyl étain.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, tel que dans le catalyseur, le métal du groupe VIII, l'élément additionnel M, éventuellement l'halogène, éventuellement le métalloïde, sont introduits successivement ou simultanément sur le support.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, tel que l'on prépare le catalyseur selon les étapes suivantes, dans n'importe quel ordre:

- on imprègne un support à l'aide d'une solution aqueuse ou organique d'au moins un métal du groupe VIII, on filtre, on sèche, on calcine, et on réduit, et

- on imprègne le produit obtenu par une solution aqueuse d'au moins un composé de l'élément M, on filtre, on sèche, on réduit éventuellement, et on calcine.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, tel que lors de la préparation du catalyseur, on imprègne le support avec une solution aqueuse d'au moins un composé du métal M, le volume de la solution aqueuse étant au moins égal au volume de rétention du support.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, tel que lors de la préparation du catalyseur, la concentration en au moins un métal M dans la solution aqueuse est comprise entre 0,01 et 25 mmol/l.
14. Procédé selon la revendication 13, tel que la concentration en au moins un métal M dans la solution aqueuse est comprise entre 0,5 et 20 mmol/l.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, tel que lors de la préparation du catalyseur, la valeur de pH de la solution aqueuse d'au moins un composé du métal M est choisie entre 10 et 14.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, tel que dans
10 la préparation du catalyseur on introduit au moins un élément additionnel M lors de l'élaboration du support.
17. Procédé selon la revendication 16, tel que dans la préparation du catalyseur, l'élément additionnel M est introduit lors de la synthèse du support selon une technique de type SOL-GEL.
18. Procédé selon la revendication 17, tel que dans la préparation du catalyseur, on hydrolyse avec une solution aqueuse d'au moins un composé organométallique de métal M une solution organique d'un composé alcoxy d'un métal du support dans un solvant alcoolique, et on chauffe à une température comprise entre 200 et 800°C.
- 20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, tel que le catalyseur est réduit sous hydrogène à une température comprise entre 20 et 600°C.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, tel que l'on effectue une réduction préalable du composé du métal VIII en solution par des molécules organiques à caractère réducteur tel que l'acide formique.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, tel que la charge est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 400 et 700°C, avec un débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur compris entre 0,1 et 10 kg/kg/h, sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et 4 MPa.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, tel qu'il produit de l'hydrogène dont au moins une partie est recyclée selon un taux de recyclage molaire compris entre 0,1 et 10.