

(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
08 novembre 2018 (08.11.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/202467 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 37/02 (2006.01) *C10G 45/08* (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01) *C10G 45/30* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2018/060406

(22) Date de dépôt international :

24 avril 2018 (24.04.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1753921 04 mai 2017 (04.05.2017) FR

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

(72) Inventeurs : GUILLOU, Florent ; 0045 IMP DE COMBE
JOLIE, 69360 TERNAY (FR). CARRETTE, P-Louis ;
0010 RUE SOEUR JANIN, 69005 LYON (FR). GUI-
CHARD, Bertrand ; 0002 IMP CORDIER, APPARTE-
MENT B05, 69230 ST GENIS LAVAL (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: METHOD FOR ADDING AN ORGANIC COMPOUND TO A POROUS SOLID IN THE GASEOUS PHASE

(54) Titre : PROCEDE D'ADDITION D'UN COMPOSE ORGANIQUE A UN SOLIDE POREUX EN PHASE GAZEUSE

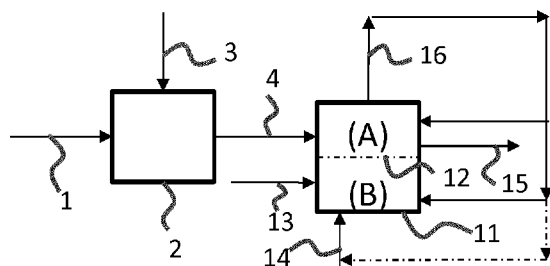


Fig. 2

(57) Abstract: The invention relates to a method for adding an organic compound to a porous solid, in which: the porous solid is brought together simultaneously with the organic compound in the liquid state, without physical contact between the solid and the organic compound in the liquid state, at a temperature lower than the boiling point of the organic compound and under pressure and time conditions such that a fraction of said organic compound is transferred by gaseous process to the porous solid.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'addition d'un composé organique à un solide poreux dans lequel on met en présence simultanée le solide poreux avec le composé organique à l'état liquide, sans contact physique entre le solide et le composé organique à l'état liquide, à une température inférieure à la température d'ébullition du composé organique et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé organique est transférée par voie gazeuse au solide poreux.

WO 2018/202467 A1

PROCEDE D'ADDITION D'UN COMPOSE ORGANIQUE A UN SOLIDE POREUX EN PHASE GAZEUSE

La présente invention concerne un procédé d'addition d'un composé organique sur un solide poreux, en particulier sur un support poreux de catalyseur. Le procédé selon l'invention peut être intégré dans un procédé de préparation d'un catalyseur hétérogène dit "additif" d'un composé organique et comprenant un support poreux sur lequel est déposé au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII.

Etat de la technique

Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques comprennent généralement un support à base d'un oxyde d'un métal (par exemple l'aluminium) ou d'un métalloïde (par exemple le silicium) et une phase active à base d'au moins un métal du groupe VIB et/ou d'au moins un métal du groupe VIII sous leurs formes oxydes et éventuellement du phosphore. La préparation de ces catalyseurs comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux et du phosphore sur le support, suivie éventuellement d'une étape de maturation, suivie d'un séchage ou d'une calcination permettant d'obtenir la phase active sous forme d'oxydes. Avant leur utilisation dans une réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active sous forme sulfure.

L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer leur activité a été préconisé par l'Homme du métier, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie éventuellement d'une étape de maturation et suivie d'une étape de séchage. De nombreux documents décrivent l'utilisation de différentes gammes de composés organiques tels que des composés organiques contenant de l'azote et/ou des composés organiques contenant de l'oxygène.

Une famille de composés maintenant bien connue de la littérature concerne les composés azotés chélatants (EP 181035, EP 1043069 et US 6,540,908) avec, à titre d'exemple, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine ou l'acide nitrilotriacétique (NTA).

Dans la famille des composés organiques contenant de l'oxygène, l'utilisation de mono-, di- ou polyalcools éventuellement étherifiés est décrite dans les documents WO96/41848, WO01/76741, US 4,012,340, US 3,954,673, EP 601722, et WO 2005/035691. L'art antérieur évoque plus rarement des composés comportant des fonctions ester (EP 1046424, WO2006/077326).

On trouve aussi plusieurs brevets qui revendiquent l'utilisation d'acides carboxyliques (EP 1402948, EP 482817). En particulier, dans le document EP 482817, l'acide citrique, mais aussi les acides tartrique, butyrique, hydroxyhexanoïque, malique, gluconique, glycérique, glycolique, hydroxybutyrique ont été décrits.

- 5 Les procédés de préparation des catalyseurs additivés mettent en œuvre généralement une étape d'imprégnation dans laquelle le composé organique est introduit de manière à remplir toute la porosité du support imprégné ou non de précurseurs métalliques afin d'obtenir une répartition homogène. Cela conduit à utiliser de grandes quantités de composé organique ou à diluer le composé organique dans un solvant. Après imprégnation, une étape de séchage
- 10 est alors nécessaire pour éliminer l'excédent de composé organique ou le solvant et ainsi libérer la porosité nécessaire à la mise en œuvre du catalyseur. Au surcoût lié à l'excédent du composé organique ou à l'utilisation d'un solvant s'ajoute le coût d'une étape supplémentaire de séchage consommatrice d'énergie.

- Le document CN 102463151 décrit un procédé de traitement thermique d'un support de
- 15 catalyseur comprenant une phase métallique dans une atmosphère gazeuse comprenant le composé organique qui est donc à l'état gazeux. Le traitement thermique est ainsi pratiqué à une température supérieure à la température d'ébullition dudit composé organique. Selon le document CN 102463151, le traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 150 à 500°C. Ce procédé n'est pas sans risque dans sa mise en œuvre. En effet, pour
- 20 de nombreux composés organiques, comme par exemple l'éthylène glycol cité dans ce document, le point d'inflammation est inférieur au point d'ébullition. Il y a donc un risque d'incendie à travailler à température supérieure au point d'ébullition. De plus, une température élevée peut aussi conduire à une décomposition partielle ou totale de l'additif réduisant fortement son effet. Par exemple l'acide citrique, couramment utilisé comme additif
- 25 organique (US 2009/0321320), se décompose à 175°C alors que son point d'ébullition est de 368°C à pression atmosphérique.

- Un but de l'invention est donc de proposer un procédé alternatif pour déposer un composé organique sur un support poreux de catalyseur ne faisant pas appel à une étape
- 30 d'imprégnation du support au moyen d'une solution contenant le composé organique et qui soit plus sûr et moins coûteux dans sa mise en œuvre industrielle.

Résumé de l'invention

- La présente invention concerne un procédé d'addition d'un composé organique à un solide
- 35 poreux comprenant une étape a) dans laquelle on met en présence simultanément le solide

poreux et le composé organique à l'état liquide et sans contact physique entre le solide et le composé organique à l'état liquide, à une température inférieure à la température d'ébullition du composé organique et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé organique est transférée à l'état gazeux au solide poreux.

- 5 Le procédé d'addition du composé organique selon l'invention ne fait pas intervenir d'étape classique d'imprégnation au moyen d'une solution contenant un solvant dans lequel est dilué le composé organique. Par conséquent il n'est pas nécessaire de procéder à une étape de séchage du solide en vue d'éliminer le solvant d'où un procédé plus économique en termes d'utilité chaude et de matière première. Selon l'invention, l'étape d'addition du composé
- 10 organique est conduite à une température inférieure à la température d'ébullition dudit composé organique d'où un gain substantiel du point de vue énergétique et en termes de sécurité par rapport à la mise en œuvre décrite dans le document CN 102463151. Le procédé selon l'invention se caractérise également par le fait que l'addition du composé organique sur le solide poreux est réalisée sans contact physique avec le composé
- 15 organique à l'état liquide, c'est-à-dire sans imprégnation du solide poreux par le liquide. Le procédé repose sur le principe de l'existence d'une pression de vapeur du composé organique qui est générée par sa phase liquide à une température et à une pression données. Ainsi une partie des molécules de composé organique à l'état liquide passe à l'état gazeux (vaporisation) et est alors transférée (par voie gazeuse) au solide poreux. Cette
- 20 étape a) de mise en présence est réalisée pendant une durée suffisante pour atteindre la teneur ciblée en composé organique dans le solide poreux.

Avantageusement, l'étape a) est réalisée au moyen d'une unité d'addition dudit composé organique comprenant un premier et un second compartiments en communication de manière à permettre le passage d'un fluide gazeux entre les compartiments, le premier

25 compartiment contenant le solide poreux et le second compartiment contenant le composé organique à l'état liquide. Selon un mode de réalisation l'unité comprend une enceinte incluant les premier et second compartiments, les deux compartiments étant en communication par voie gazeuse. Selon un autre mode de réalisation l'unité comprend deux enceintes formant respectivement le premier et le second compartiments, les deux enceintes

30 étant en communication par voie gazeuse.

Avantageusement, l'étape a) de mise en présence du solide poreux avec le composé organique à l'état liquide est réalisée en présence d'un flux d'un gaz vecteur circulant du second compartiment dans le premier compartiment.

Généralement l'étape a) est réalisée à une pression absolue comprise entre 0 et 1 MPa.

De préférence, la température de mise en œuvre de l'étape a) est inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 10°C et 150°C, de manière plus préférée comprise entre 25°C et 120°C.

Avantageusement à l'étape a) on soutire du premier compartiment un effluent gazeux contenant ledit composé organique et on recycle l'effluent dans le premier et/ou le second compartiment.

Selon un mode de réalisation, à l'étape a) on soutire du premier compartiment un effluent gazeux contenant ledit composé organique à l'état gazeux, on condense ledit effluent de manière à récupérer une fraction liquide contenant le composé organique à l'état liquide et on recycle ladite fraction liquide dans le second compartiment.

Selon l'invention, le solide poreux est choisi parmi un support de catalyseur et un support de catalyseur comprenant en outre au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII. De préférence, le support poreux est à base d'oxyde d'un métal et/ou d'un métalloïde. De préférence le support poreux est à base d'alumine et/ou de silice.

Le composé organique qui est mise en œuvre dans le procédé est choisi parmi les molécules organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.

L'invention se rapporte également à un procédé de préparation d'un catalyseur comprenant un support poreux, au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins métal du groupe VIII et au moins un composé organique qui comprend au moins les étapes suivantes :

- i) on dépose le composé organique sur le support poreux en mettant en œuvre le procédé selon l'invention;
 - ii) on dépose au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII sur le support poreux par mise en contact du support avec une solution contenant au moins un précurseur du ou desdits métaux du groupe VIII et/ou au moins un précurseur du ou desdits métaux du groupe VIB ;
 - iii) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape ii),
- l'étape i) étant réalisée avant ou après les étapes ii) et iii).

Selon l'invention, la solution de l'étape ii) peut comprend en outre au moins un composé organique additionnel différent du composé organique mis en œuvre à l'étape i).

Le procédé selon l'invention de préparation d'un catalyseur peut comprendre en outre au moins une étape d'imprégnation du support poreux avec une solution comprenant un composé organique différent du composé organique mis en œuvre à l'étape i).

Enfin la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée dans lequel on met en contact de l'hydrogène, la charge hydrocarbonée et un catalyseur, à une température comprise entre 180 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 30 MPa,

avec une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et avec un rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide compris entre 50 l/l à 5000 l/l, ledit catalyseur ayant été préparé par un procédé selon l'invention et soumis à au moins une

5 étape de sulfuration.

Description détaillée de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé d'addition d'un composé organique sur un solide poreux qui est par exemple un support poreux de catalyseur ou un support poreux qui

10 contient déjà au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII que l'on désignera par le terme "précurseur de catalyseur" dans le reste de la description. Le support poreux est de préférence à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métalloïde. De préférence le support poreux est à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.

Lorsque le support est à base d'alumine, il contient plus de 50% poids d'alumine. De

15 préférence, l'alumine est l'alumine gamma.

De façon alternative, le support est une silice-alumine c'est-à-dire qu'il contient au moins 50% poids d'alumine. La teneur en silice dans le support est d'au plus 50% poids, le plus souvent inférieure ou égale à 45% poids, de préférence inférieure ou égale à 40% poids.

Lorsque le support dudit catalyseur est à base de silice, il contient plus de 50% poids de

20 silice et, de façon générale, il contient uniquement de la silice.

Selon une variante particulièrement préférée, le support est constitué d'alumine, de silice ou de silice-alumine.

Le support peut aussi avantageusement contenir en outre de 0,1 à 50% poids de zéolithe. De préférence, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY

25 et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU et BEA, telle que la zéolithe Y et/ou bêta.

Dans certains cas particuliers, le support peut contenir au moins un élément dopant, tel que par exemple du phosphore.

Le solide poreux présente de préférence un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5

30 cm³/g, de préférence compris entre 0,4 et 1,1 cm³/g. Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284 avec un angle de mouillage de 140°, telle que décrite dans l'ouvrage Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

La surface spécifique du solide poreux est avantageusement comprise entre 5 et 400 m²/g, de préférence entre 10 et 350 m²/g, de manière plus préférée entre 40 et 350 m²/g. La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663, méthode décrite dans le même ouvrage cité ci-dessus.

- 5 Le solide poreux se présente généralement sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage.

Comme mentionné plus haut, le procédé d'addition du composé organique peut être effectué sur un solide poreux qui est un précurseur de catalyseur, c'est-à-dire sur un support poreux
10 comprenant en outre au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII. Les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

- 15 Dans le cadre de l'invention, le précurseur de catalyseur peut être un précurseur de catalyseur frais, c'est-à-dire qui n'a pas été utilisé auparavant dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

Le précurseur de catalyseur selon l'invention peut aussi être un catalyseur dit "régénéré". On entend par le vocable "catalyseur régénéré" désigner un catalyseur qui a été préalablement
20 utilisé dans une unité catalytique et notamment en hydrotraitement et/ou hydrocraquage et qui a été soumis à au moins une étape de calcination afin de brûler le coke (régénération).

Le procédé d'addition d'un composé organique à un solide poreux peut être réalisé dans une unité d'addition dudit composé organique. L'unité d'addition mise en œuvre comprend un
25 premier et un second compartiments en communication de manière à autoriser le passage d'un fluide gazeux entre les deux compartiments et dans laquelle le premier compartiment est apte à contenir le solide poreux et le second compartiment est apte à contenir le composé organique sous forme liquide. Le procédé comprend une étape a) dans laquelle on met en présence simultanément le solide poreux et le composé organique sous forme liquide
30 sans contact physique entre le solide et le composé organique sous forme liquide, à une température inférieure à la température d'ébullition du composé organique et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé organique est transférée par voie gazeuse au solide poreux par circulation d'un flux de composé organique sous forme gazeuse du second compartiment dans le premier compartiment, de manière à
35 fournir *in fine* un solide poreux contenant le composé organique.

Selon un mode de réalisation, l'unité de mise en présence comprend une enceinte incluant les premier et second compartiments, les compartiments étant en communication par voie gazeuse. Par exemple les compartiments sont disposés côte à côté et séparés par une cloison, par exemple sensiblement verticale, solidaire du fond de l'enceinte et ne s'étendant
5 que sur une fraction de la hauteur de l'enceinte de manière à laisser diffuser le ciel gazeux d'un compartiment à l'autre. Alternativement, les compartiments sont disposés l'un au-dessus de l'autre et sont en communication de manière à permettre le passage du composé organique à l'état gazeux entre les deux compartiments. De préférence l'enceinte est fermée. Selon un autre mode de réalisation, l'unité comprend deux enceintes formant respectivement
10 le premier et le second compartiments, les deux enceintes étant en communication par voie gazeuse, par exemple au moyen d'une conduite. De préférence, les deux enceintes sont fermées.

De préférence, le compartiment destiné à contenir le composé organique liquide comprend des moyens pour mettre en mouvement ledit liquide afin de faciliter le transfert du composé
15 organique à l'état gazeux d'un compartiment à l'autre. Selon un mode de réalisation préféré, les deux compartiments comprennent des moyens pour mettre en mouvement respectivement le liquide et le solide poreux. Avantageusement le compartiment contenant le composé organique à l'état liquide est équipé d'internes destinés à maximiser la surface de l'interface gaz/liquide. Ces internes sont par exemple des monolithes poreux imprégnés par
20 capillarités, des films tombants, des garnissages ou tout autre moyen connu de l'Homme du métier.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape a) de mise en présence du solide poreux avec le composé organique est réalisée en présence d'un gaz (vecteur) circulant du second
25 compartiment dans le premier compartiment de manière à entraîner les molécules organiques à l'état gazeux dans le compartiment contenant le solide poreux. Par exemple le gaz vecteur peut être choisi parmi le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'air à hygrométrie contrôlée, un gaz rare comme l'argon, l'azote, l'hydrogène, du gaz naturel ou un gaz réfrigérant au titre de la classification éditée par l'IUPAC.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape a) comprend une étape dans laquelle on
30 soutire du premier compartiment un effluent gazeux contenant ledit composé organique et on recycle l'effluent dans le premier et/ou le second compartiment.

Selon un autre mode de réalisation, on soutire du premier compartiment un effluent gazeux contenant ledit composé organique à l'état gazeux, on condense ledit effluent de manière à récupérer une fraction liquide contenant le composé organique à l'état liquide et on recycle
35 ladite fraction liquide dans le second compartiment.

L'étape de mise en présence est réalisée de préférence à une pression absolue comprise entre 0 et 1 MPa. Comme précisé plus haut, la température de l'étape de mise en présence est fixée à une température inférieure à la température d'ébullition du composé organique. La température de l'étape de mise en présence est généralement inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 10°C et 150°C, de manière plus préférée comprise entre 25°C et 120°C.

Selon l'invention, tout composé organique peut être employé à la condition que ledit composé organique soit à l'état liquide dans les conditions de température et de pression mises en œuvre à l'étape a). Le composé organique peut être choisi par exemple parmi les molécules organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Le composé organique est par exemple choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide. A titre d'exemple, il peut être choisi parmi le triéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monométhyléther de diéthylèneglycol, le monobutyléther de diéthylèneglycol, le monobutyléther d'éthylèneglycol, le 1,4-butanediol, le 1-pentanol, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide maléique, l'acide citrique, l'alanine, la glycine, l'acide iminodiacétique, l'acide nitrilotriacétique, l'acide orthophtalique, le diéthylformamide, le diméthylformamide, l'acétoacétate de méthyle, le succinate de diméthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle, le 3-oxobutanoate de 2-méthacryloyloxyéthyle, la γ -valérolactone, l'acide 4-hydroxyvalérique, l'acide 2-pentenoïque, l'acide 3-pentenoïque, l'acide 4-pentenoïque, la 2-acétylbutyrolactone, l'acide 2-(2-hydroxyéthyl)-3-oxobutanoïque, l'acide 3-hydroxy-2-(2-hydroxyéthyl)-2-butenioïque, la N-méthylpyrrolidone, le carbonate de propylène, le sulfolane, le phosphite de diéthyle, le phosphite de triéthyle, le phosphate de triéthyle, l'acétophénone, la tétraméthylurée, l'acide thioglycolique. Dans le cadre de l'invention on peut également mettre en œuvre une composition constituée d'un mélange de composés organiques à l'état liquide.

Le procédé d'addition du composé organique selon l'invention peut être intégré dans une chaîne de production de catalyseur dit « additivé » d'un composé organique.

Selon un second aspect, la présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'un catalyseur additivé d'un composé organique comprenant un support poreux, au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII et au moins un composé organique, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes:

i) on dépose le composé organique sur le support poreux en mettant en œuvre le procédé selon l'invention;

ii) on dépose au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII sur le support par mise en contact du support poreux avec une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIB ;

iii) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape ii),
l'étape i) étant réalisée avant ou après les étapes ii) et iii).

Le procédé d'addition du composé organique selon l'invention peut être mis en œuvre une ou plusieurs fois dans une chaîne de production d'un catalyseur additivé pour réaliser l'introduction d'un ou plusieurs composés organiques avant l'étape d'imprégnation de la phase métallique active et/ou pour permettre l'introduction d'un ou plusieurs composés organiques sur un support poreux contenant déjà une phase métallique active qui peut être éventuellement sulfurée.

Selon un premier mode de réalisation A) du procédé de préparation d'un catalyseur additivé d'un composé organique, le support poreux est soumis à une étape d'imprégnation avec une solution comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII de manière à déposer une phase métallique active (étape ii). Le support poreux imprégné de la phase métallique active est éventuellement soumis à une étape de maturation puis est séché (étape iii) afin d'éliminer le solvant apporté par l'étape ii). Le support poreux contenant la phase métallique active et séché est traité selon l'étape i) dans l'unité de mise en présence avec le composé organique à l'état liquide de manière à fournir un catalyseur additivé dudit composé organique.

Dans le mode de réalisation A), le support poreux peut notamment déjà contenir un composé organique additionnel différent de celui qui est utilisé à l'étape i). Ce composé organique additionnel peut avoir été incorporé au support au moyen du procédé d'addition selon l'invention ou selon toute autre méthode connue de l'Homme du métier comme par exemple par imprégnation d'une solution contenant le composé organique additionnel.

Selon un autre mode de réalisation B) de préparation d'un catalyseur additivé d'un composé organique, on utilise un support de catalyseur ne contenant pas de phase active. Le support est d'abord soumis à une étape d'addition du composé organique selon l'invention de manière à fournir un support de catalyseur additivé du composé organique (étape i), qui après une phase facultative de maturation, est envoyé à l'étape d'imprégnation de la phase active (étape ii). Cette étape peut consister à mettre en contact le support additivé avec une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIII et/ou au

moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIB. Le catalyseur additivé ainsi obtenu est éventuellement laissé en maturation et puis soumis à une étape de séchage (étape iii) en vue d'éliminer le solvant apporté lors de l'étape d'imprégnation des précurseurs métalliques de la phase active. Dans ce mode de réalisation B), le support poreux mis en œuvre peut éventuellement déjà contenir un composé organique additionnel différent de celui utilisé à l'étape i), le composé organique additionnel ayant été incorporé au support de catalyseur au moyen du procédé d'addition selon l'invention ou selon toute autre méthode connue de l'Homme du métier.

Il est à noter que quelques soient les modes de réalisations A) et B), l'étape ii) de dépôt de la phase métallique active peut mettre en œuvre une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un précurseur d'au moins un métal du groupe VIB et en outre un ou plusieurs composés organiques additionnels différents de celui de l'étape i).

Selon l'invention, le catalyseur additivé obtenu à l'issue des étapes i) à iii) décrites ci-dessus peut également être traité par une ou plusieurs étapes subséquentes afin d'incorporer un ou plusieurs autres composés organiques additionnels différents de celui employé à l'étape i). L'incorporation d'un ou plusieurs autres composés organiques additionnels différents peut être réalisée au moyen du procédé d'addition selon l'invention ou selon toute autre méthode connue de l'Homme du métier. Ledit ou lesdits composés organiques additionnels peuvent par exemple être introduits selon l'un des modes décrits dans le document FR 3 035 008.

Les catalyseurs selon l'invention peuvent contenir comme phase active un ou plusieurs métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII. Les métaux du groupe VIB préférés sont le molybdène et le tungstène et les métaux du groupe VIII préférés sont des éléments non nobles et en particulier le cobalt et le nickel. Avantagusement, la phase active est choisie dans le groupe formé par les combinaisons des éléments cobalt-molybdène, nickel-molybdène, nickel-tungstène ou nickel-cobalt-molybdène, ou nickel-molybdène-tungstène.

Selon l'invention, les catalyseurs présentent généralement une teneur totale en métal du groupe VIB et/ou du groupe VIII supérieure à 6% poids exprimé en oxyde par rapport au poids total de catalyseur sec.

De préférence la teneur totale en métaux du groupe VIB est comprise entre 5 et 40% poids, de préférence entre 8 et 35% poids, et de manière plus préférée entre 10 et 32% poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total de catalyseur sec.

La teneur totale en métaux du groupe VIII est généralement comprise entre 1 et 10% poids, de préférence entre 1,5 et 9% poids, et de manière plus préférée entre 2 et 8% poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total de catalyseur sec.

Le rapport molaire métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VIB dans le catalyseur est préférentiellement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6 et de manière encore plus préférée compris entre 0,2 et 0,5.

Le catalyseur peut comprendre également du phosphore en tant que dopant. La teneur en phosphore dans ledit catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 20% poids exprimée en P_2O_5 , de préférence entre 0,2 et 15% poids exprimée en P_2O_5 , et de manière très préférée entre 0,3 et 11% poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur sec.

Le rapport molaire phosphore sur les métaux du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,07, de préférence compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,01 et 0,9 et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,8.

Le catalyseur peut avantageusement contenir en outre au moins un dopant choisi parmi le bore, le fluor et un mélange de bore et de fluor. Lorsque le catalyseur contient du bore, la teneur en bore est de préférence comprise entre 0,1 et 10% poids exprimé en oxyde de bore, de préférence entre 0,2 et 7% poids, et de manière très préférée comprise entre 0,2 et 5% poids par rapport au poids total de catalyseur sec. Lorsque le catalyseur contient du fluor, la teneur en fluor est de préférence comprise entre 0,1 et 10% poids exprimé en fluor, de préférence entre 0,2 et 7% poids, et de manière très préférée comprise entre 0,2 et 5% poids par rapport au poids total de catalyseur sec.

Les catalyseurs additivés ainsi préparés sont notamment utilisés pour les réactions d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières ou pour la synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse. Selon l'invention, le terme "hydrotraitement" englobe notamment les réactions d'hydrogénation totale ou sélective, d'hydrodézazotation, d'hydrodésaromatisation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodéoxycgénation, d'hydrodémétallation, et d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées.

Pour des applications en hydrotraitement, le catalyseur additivé subit généralement une étape de sulfuration avant sa mise en œuvre. Les charges employées dans le procédé d'hydrotraitement sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversion thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou des charges issues de la biomasse, prises seules ou en mélange. Les conditions opératoires utilisées dans les

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

Description détaillée des figures

Les autres caractéristiques et avantages de l'invention vont apparaître à la lecture de la description d'exemples de réalisations particuliers de l'invention, donnés à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence aux figures suivantes:

- la figure 1 est un schéma illustrant le principe d'addition d'un composé organique selon la pratique courante connue de l'Homme du métier;
- la figure 2 est un schéma illustrant le procédé selon l'invention d'addition d'un composé organique selon un premier mode de réalisation;
- la figure 3 montre un schéma du procédé d'addition d'un composé organique selon un deuxième mode de réalisation;
- la figure 4 est un schéma du procédé d'addition d'un composé organique selon un troisième mode de réalisation.

Généralement, les éléments semblables sont dénotés par des références identiques dans les figures.

La figure 1 correspond à un schéma bloc présentant un procédé connu d'addition d'un composé organique sur un support poreux de catalyseur ou un précurseur de catalyseur tel que décrit précédemment que l'on désigne ci-après par le terme générique "solide".

Le lot solide 1 est soumis à un prétraitement facultatif dans une unité 2 de prétraitement du solide destinée, si besoin, à conditionner le solide avant l'étape d'imprégnation du composé organique. Cette étape de prétraitement peut être, par exemple et selon l'effet recherché, une étape préliminaire de séchage pour ajuster l'humidité résiduelle.

Ce prétraitement peut être également une addition par adjonction contrôlée du même solvant, apporté par la ligne 3, que celui qui est mis en œuvre lors de l'imprégnation du composé organique afin d'éviter une réaction trop vive du solide lors de la phase d'imprégnation du

composé organique. Le type de réaction que l'on souhaite éviter est par exemple un fort dégagement de chaleur lié à l'adsorption brusque du solvant (comme de l'eau par exemple) sur les sites actifs du solide.

Le lot de solide 4 issu de l'étape de prétraitement est envoyé dans une unité d'imprégnation 5 du composé organique. Selon l'art antérieur, cette étape emploie une solution contenant un solvant, par exemple de l'eau, dans lequel est dissous le composé organique à imprégner. Sur la figure 1, la solution d'imprégnation est amenée par la ligne 6. L'imprégnation se fait selon toute méthode connue de l'Homme du métier, par exemple par une imprégnation à sec. Dans ce mode d'imprégnation, le solide mis en mouvement est soumis à un jet de la solution d'imprégnation, le volume de solution pulvérisée étant généralement équivalent au volume poreux accessible du solide à imprégner. Conformément à la pratique de l'art antérieur, le solide imprégné est évacué par la ligne 7 dans une unité de séchage 8 afin d'éliminer le solvant qui a été incorporé dans le solide en même temps que le composé organique. Le flux 9 représente l'utilité chaude qui est utilisée pour sécher le solide, qui est par exemple de l'air chaud. Il en résulte un solide poreux séché 10 comprenant le composé organique choisi.

Selon le composé organique choisi et sa solubilité dans le solvant utilisé lors de l'étape d'imprégnation, il est possible que la quantité introduite ne soit pas suffisante à l'issue d'une seule étape d'imprégnation. Auquel cas, on pourra recourir à plusieurs étapes d'imprégnation et de séchage décrites précédemment.

Après imprégnation du composé organique, le solide poreux peut subir une ou plusieurs étapes d'imprégnation d'un ou plusieurs métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII afin de déposer une phase active métallique. L'étape ou les étapes d'imprégnation du ou des métaux peuvent être suivies, après éventuellement une étape de maturation, d'une étape de séchage à une température modérée, généralement inférieure à 200°C.

La figure 2 représente un schéma de principe du procédé d'addition du composé organique selon l'invention qui consiste à mettre en présence, dans une unité 11, le solide poreux à traiter avec le composé organique à l'état liquide, la mise en présence étant effectuée sans contact physique entre le solide poreux et la phase liquide.

En référence à la figure 2, le solide poreux 1 est éventuellement envoyé dans une unité de prétraitement 2 comme mentionné plus haut. Le prétraitement peut consister en une étape de séchage du solide par exemple lorsque ce solide poreux est un précurseur de catalyseur obtenu par imprégnation d'une solution contenant au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII. Le solide poreux 4 issu du prétraitement est amené dans une unité 11 de mise en présence du solide avec le composé organique à l'état liquide. En

référence à la figure 2, l'unité 11 comprend une enceinte segmentée en deux compartiments A et B séparés l'un de l'autre par un moyen de partition 12, les deux compartiments étant en communication de manière à autoriser le passage d'un flux gazeux de composé organique de sorte que les compartiments A et B partagent la même atmosphère gazeuse. Dans ce mode de réalisation, le compartiment A est apte à recevoir le solide poreux 4 tandis que le compartiment B est apte à contenir le composé organique liquide. Dans le mode de réalisation de la figure 2, le moyen de partition 2 peut être une plaque perforée permettant le passage du fluide gazeux.

Cette étape de mise en présence se fait de manière contrôlée, à une température inférieure à la température d'ébullition dudit composé organique. Dans ces conditions, il existe une pression de vapeur du composé organique qui est générée par sa phase liquide. Ainsi une partie des molécules de composé organique à l'état liquide passe sous forme gazeuse (vaporisation) et est alors transférée (par voie gazeuse) au solide poreux. Etant donné que la phase vapeur de composé organique est consommée progressivement par le solide, le liquide continue à se vaporiser. Selon un mode de réalisation, dit en "batch" selon la terminologie anglo-saxonne, la quantité de composé organique liquide contenue dans le compartiment B est au moins supérieure à la quantité du composé organique que l'on veut introduire dans le solide poreux. Alternativement on peut apporter en continu le composé organique à l'état liquide au fur et à mesure qu'il est consommé par le solide poreux ou de manière semi-continue avec un apport ponctuel régulier de manière à maintenir un niveau de liquide minimum dans le compartiment B. Sur la figure 2, l'appoint d composé organique à l'état liquide est assuré par une conduite 13.

L'étape de mise en présence selon l'invention peut être conduite en maintenant une agitation du liquide dans le compartiment B et/ou en mettant en mouvement le solide à traiter dans le compartiment A.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de mise en présence est mise en œuvre avec une circulation forcée d'un flux d'un gaz, depuis le compartiment B contenant le composé organique à l'état liquide vers le compartiment A contenant le solide poreux à additiver. A titre d'exemple non limitatif, le flux d'un gaz peut être le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'air à hygrométrie contrôlée, un gaz rare comme l'argon, l'azote, l'hydrogène, du gaz naturel ou un gaz réfrigérant au titre de la classification éditée par l'IUPAC. Le gaz est soit fourni sous pression, soit mis en pression pour vaincre les pertes de charge induites par le circuit au moyen d'un équipement de montée en pression d'un gaz tel qu'un compresseur ou une soufflante. De manière préférée, le gaz est injecté par la ligne 14 dans le liquide de manière

à assurer son agitation pour favoriser la saturation de la phase gaz par le composé organique en augmentant la surface d'échange gaz/liquide.

L'étape de mise en présence est réalisée dans des conditions de durée, de température et de pression contrôlées de manière à fournir *in fine* un solide 15 contenant le composé organique. Sans être lié à une théorie particulière, l'introduction du composé organique dans le solide poreux peut résulter de processus d'adsorption et/ou de condensation capillaire.

Comme indiqué sur la figure 2, la mise en présence selon l'invention peut faire intervenir un recyclage de la phase vapeur extraite du compartiment A par la ligne 16 débouchant dans le compartiment A et/ou dans le compartiment B ou éventuellement dans la ligne 14.

Alternativement, la phase gazeuse 16 extraite du compartiment A est refroidie de manière à condenser le composé organique sous forme liquide qui est ainsi recyclé dans le compartiment B via la ligne 12 ou éventuellement via la ligne 13.

La figure 3 est un autre mode de réalisation du procédé d'addition du composé organique sur un solide poreux qui diffère de celui de la figure 2 en ce que l'unité 11 de mise en présence du solide avec le composé organique liquide comprend deux enceintes 18 et 19 qui sont aptes à contenir respectivement le solide poreux 4 éventuellement prétraité et le composé organique à l'état liquide, les deux enceintes étant en communication au moyen d'une conduite 20 de manière à permettre uniquement le passage d'une phase vapeur contenant le composé organique à l'état gazeux.

La figure 4 est une variante du procédé d'addition d'un composé organique à un solide poreux selon l'invention dans lequel le solide poreux à additiver subit un traitement thermique à une température supérieure à celle de l'étape de mise en présence avec le composé organique à l'état liquide et dans lequel un gaz d'entraînement chauffé est injecté dans l'unité 11 de mise en présence.

En référence à la figure 4, le solide poreux 1 subit une étape de prétraitement qui consiste en un traitement thermique à une température qui est supérieure à celle appliquée à l'étape de mise en présence dans l'unité 11. Le procédé de la figure 4 inclut un processus d'intégration thermique consistant à utiliser un gaz vecteur apporté par la ligne 21. Ce gaz vecteur 21 peut être par exemple et de façon non limitative un effluent issu d'un autre procédé ou un gaz vecteur dédié. Dans le cas d'un gaz vecteur dédié, celui-ci peut être par exemple et de façon non limitative le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'air à hygrométrie contrôlée, un gaz rare comme l'argon, l'azote, l'hydrogène, du gaz naturel ou un gaz réfrigérant au titre de la classification éditée par l'IUPAC. Le gaz est soit fourni sous pression,

soit mis en pression pour vaincre les pertes de charge induites par le circuit au moyen d'un équipement de montée en pression d'un gaz tel qu'un compresseur ou une soufflante. Si la température du gaz vecteur est inférieure à celle appliquée dans l'étape de mise en présence du solide avec le composé organique à l'état liquide, il est avantageux de procéder à un échange de chaleur, par exemple avec un échangeur 22 de type charge-effluent pour chauffer le gaz vecteur 21 avec un effluent gazeux 17 issu de l'unité 11 qui est décrite ci-après. Comme montré sur la figure 4, le flux de gaz vecteur réchauffé 21 est envoyé par la ligne 26 dans un échangeur de chaleur 23 dans lequel il échange de la chaleur avec le solide traité thermiquement 4. Cet échange de chaleur peut se faire par contact direct ou indirect entre le gaz et le solide. Dans le cas d'un contact direct, l'échange de chaleur se fait par contact du gaz vecteur 21 avec le solide poreux 4, par exemple dans un lit fluidisé. Dans le cas d'un contact indirect, on peut utiliser un échangeur gaz/solide comprenant un ensemble de tubes parcourus par le gaz vecteur qui traversent le lit de solide poreux. A l'issue de cet échange thermique, il résulte un flux de solide poreux refroidi 24 et un flux de gaz vecteur réchauffé 25 qui sont envoyés dans l'unité 11 de mise en présence, respectivement dans le compartiment A et le compartiment B. L'alimentation de gaz vecteur chauffé 25 dans le compartiment contenant le composé organique liquide peut se faire par exemple au moyen d'un dispositif de bullage. La fonction de ce gaz vecteur chaud 25 est double : il apporte des calories en substitution ou en complément au dispositif de maintien en température pour l'étape de mise en présence et il crée un mouvement de la phase gazeuse du compartiment B vers le compartiment A participant ainsi au transport du composé organique à l'état gazeux au solide poreux à additiver.

Un effluent gazeux 17 qui contient le gaz vecteur et éventuellement le composé organique à l'état gazeux est évacué du compartiment A pour alimenter l'échangeur de chaleur 22 afin de réchauffer le gaz vecteur 21. L'effluent gazeux 17 refroidi en sortie de l'échangeur 22 est soit totalement ou en partie recyclé via la ligne 28 avec le gaz vecteur 21, soit est totalement évacué de l'unité 11 par la ligne 27.

Outre la récupération des calories, l'échange de chaleur 22 permet éventuellement, lorsque le refroidissement de l'effluent gazeux 17 est suffisant, de condenser une fraction du composé organique qui est entraîné par le gaz vecteur. Le condensat peut être alors recyclé dans le compartiment B contenant le composé organique à l'état liquide.

Exemples

Exemple 1 : Préparation des catalyseurs CoMoP sur alumine sans composé organique C1 et C2 (non-conformes à l'invention).

Sur un support d'alumine présentant une surface BET de $230 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure de $0,78 \text{ ml/g}$ et un diamètre moyen des pores de $11,5 \text{ nm}$ défini comme le diamètre médian en volume par porosimétrie au mercure et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène ($21,1 \text{ g}$) et d'hydroxyde de cobalt ($5,04 \text{ g}$) dans $11,8 \text{ g}$ d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85% poids. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 24 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 90°C pendant 16 heures . Le précurseur de catalyseur séché ainsi obtenu est noté C1. La calcination du précurseur de catalyseur C1 à 450°C pendant 2 heures conduit au catalyseur calciné C2. La composition finale en métaux du précurseur de catalyseur C1 et du catalyseur C2 exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids de catalyseur sec est alors la suivante : $\text{MoO}_3 = 19,5 \pm 0,2 \%$ poids, $\text{CoO} = 3,8 \pm 0,1 \%$ poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,7 \pm 0,1 \%$ poids.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur CoMoP sur alumine C3 (non conforme à l'invention) par co-imprégnation.

Sur le support d'alumine décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé », on ajoute du cobalt, du molybdène et du phosphore. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90°C de l'oxyde de molybdène ($28,28 \text{ g}$) et d'hydroxyde de cobalt ($6,57 \text{ g}$) dans $15,85 \text{ g}$ d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85% poids. Après homogénéisation du mélange, 38 g d'acide citrique ont été ajoutés avant ajustement du volume de solution au volume poreux du support par addition d'eau. Le rapport molaire (acide citrique)/Mo est égal à 1 mol/mol et celui (acide citrique)/Co est égal à $2,7 \text{ mol/mol}$. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 24 h à température ambiante, puis ils sont séchés à 120°C pendant 16 heures . Le catalyseur séché et additivé d'acide citrique ainsi obtenu est noté C3. La composition finale en métaux du catalyseur C3, exprimée sous forme d'oxydes et rapportée au poids de catalyseur sec est alors la suivante : $\text{MoO}_3 = 19,6 \pm 0,2 \%$ poids, $\text{CoO} = 3,7 \pm 0,1 \%$ poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,7 \pm 0,1 \%$ poids.

Exemple 3 : Préparation du catalyseur CoMoP sur alumine C4 (non conforme à l'invention) par post-imprégnation.

On imprègne 18 g de précurseur de catalyseur C1 décrit précédemment dans l'exemple 1 et qui se présente sous la forme « extrudé » avec une solution aqueuse contenant $3,2 \text{ g}$ de 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle et dont le volume est égal au volume poreux du

précurseur de catalyseur. Les quantités engagées sont telles que la quantité de 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle est de 0,8 mole par mole de molybdène (correspondant à 2,2 moles par mole de cobalt). Les extrudés sont laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 16 h à température ambiante. Le précurseur de catalyseur C4 est alors
5 séché à 120°C durant 2 heures pour donner le catalyseur C4. La composition finale en métaux du catalyseur C4 rapportée au poids du catalyseur sec est : $\text{MoO}_3 = 19,5 \pm 0,2 \%$ poids, $\text{CoO} = 3,8 \pm 0,1 \%$ poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,7 \pm 0,1 \%$ poids.

Exemple 4 : Préparation du catalyseur CoMoP sur alumine C5 (selon l'invention) par introduction d'un composé organique en phase vapeur après l'imprégnation des métaux.

Dans une enceinte fermée sont disposés 4 g de 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle contenus dans un cristalliseur. 12 g du précurseur de catalyseur C1 sont introduits dans la même enceinte fermée et disposés sur une grille en acier inoxydable de manière à ce que le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle liquide ne soit pas en contact physique avec le
15 précurseur de catalyseur C1. L'enceinte fermée est placée dans une étuve à 120°C pendant 6 heures. 14,1 g de catalyseur C5 sont ainsi obtenus à l'issue de la mise en présence du précurseur de catalyseur C1 avec le composé 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle à l'état gazeux. La quantité de 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle ainsi transféré sur le catalyseur est telle que le rapport molaire 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle/Mo est de 0,8 mole par
20 mole de molybdène (correspondant à 2,2 moles par mole de cobalt). La composition finale en métaux du catalyseur C5 rapportée à la masse de de catalyseur sec est : $\text{MoO}_3 = 19,5 \pm 0,2 \%$ poids, $\text{CoO} = 3,8 \pm 0,1 \%$ poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,7 \pm 0,1 \%$ poids.

Exemple 5 : Préparation du catalyseur CoMoP sur alumine C6 (selon l'invention) par introduction d'un composé organique en phase vapeur avant l'imprégnation des métaux.

Dans une enceinte fermée sont disposés 4 g de 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle contenus dans un cristalliseur. 8,4 g du même support que celui utilisé dans l'exemple 1 sont introduits dans la même enceinte fermée et disposés sur une grille en acier inoxydable de manière à ce que le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle liquide ne soit pas en contact
30 physique avec le support. L'enceinte fermée est placée dans une étuve à 120°C pendant 6 heures. 10,5 g de support additivé de 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle sont ainsi obtenus. La quantité de 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle introduite sur le support est fixée de manière à obtenir, après imprégnation des métaux, un rapport molaire 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle/Mo est de 0,8 mole par mole de molybdène (soit encore 2,2 moles par mole
35 de cobalt).

Le support modifié est ensuite imprégné par une solution d'imprégnation préparée par dissolution à chaud de l'oxyde de molybdène (2,4 g) et d'hydroxyde de cobalt (0,6 g) dans 1,4 g d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85% en prenant soin d'ajuster par addition d'eau le volume de cette dernière solution au volume poreux du support modifié
 5 précédent. Après imprégnation à sec, les extrudés ont été laissés à maturer en atmosphère saturée en eau pendant 24 h à température ambiante, puis séchés à 120°C pendant 16 heures pour conduire au catalyseur C6. La composition finale en métaux du catalyseur C6 rapportée au poids du catalyseur sec est la suivante : $\text{MoO}_3 = 19,8 \pm 0,2$ % poids, $\text{CoO} = 3,9 \pm 0,1$ % poids et $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,9 \pm 0,1$ % poids.

10

Exemple 6 : Evaluation en HDS de gazole des catalyseurs C1, C2, C3 et C4 (non conformes à l'invention) et C5 et C6 (conformes à l'invention)

Les catalyseurs C1, C2, C3 et C4 (non conformes à l'invention) et C5 et C6 (conformes à l'invention) ont été testés en HDS de gazole.

15 Les caractéristiques de la charge gazole utilisée est la suivante :

- densité à 15 °C = 0,8522 g/cm³,
- teneur en soufre = 1,44 % en poids.
- Distillation Simulée :
 - PI : 155 °C
 - 20 – 10 % : 247 °C
 - 50 % : 315 °C
 - 90 % : 392 °C
 - PF : 444 °C

25 Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut.

Les précurseurs de catalyseurs sont préalablement sulfurés in situ à 350°C dans le réacteur sous pression au moyen du gazole du test auquel est additionné 2% en poids de diméthylsulfure.

30 Les tests d'hydrodésulfuration ont été conduits dans les conditions opératoires suivantes : une pression totale de 7 MPa, un volume de catalyseur de 30 cm³, une température de 330 à 360°C, avec un débit d'hydrogène de 24 l/h et avec un débit de charge de 60 cm³/h.

Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 1. Elles sont exprimées en degrés Celsius par rapport au catalyseur C2 (comparatif) choisi comme référence (C2) : elles correspondent à l'écart de température à appliquer pour atteindre 50

ppm de soufre dans l'effluent. Une valeur négative signifie que la cible de teneur en soufre est atteinte pour une température plus basse et qu'il y a donc un gain d'activité. Une valeur positive signifie que la cible de teneur en soufre est atteinte pour une température plus élevée et qu'il y a donc une perte d'activité. Les résultats obtenus sont reportés dans le

5 Tableau 1.

Catalyseur (comparatif ou selon l'invention)	Composé organique utilisé et rapport molaire composé / Mo	Mode d'introduction du composé organique	Activité HDS
C1 (comp)	néant	Sans objet	Base + 1,0°C
C2 (comp)	néant	Sans objet	Base
C3 (comp)	Acide citrique – 1,0 mol/mol Mo	Co- imprégnation	Base – 2,9°C
C4 (comp)	3-oxobutanoate de 2- méthoxyéthyle – 0,8 mol/mol Mo	Post- additivation	Base -5,7°C
C5 (inv)	3-oxobutanoate de 2- méthoxyéthyle – 0,8 mol/mol Mo	Phase gaz après imprégnation des métaux	Base -6,8°C
C6 (inv)	3-oxobutanoate de 2- méthoxyéthyle – 0,8 mol/mol Mo	Phase gaz avant imprégnation des métaux	Base -6,6°C

Tableau 1 : Activités relatives à iso-volume en hydrodésulfuration de gazole des catalyseurs C1, C2, C3 et C4 (non conformes à l'invention) et C5 et C6 (conformes à l'invention) par rapport au catalyseur C2 (non-conforme)

10

Le Tableau 1 montre clairement que le mode d'introduction du composé organique selon l'invention permet d'éviter l'utilisation d'un solvant et par conséquent d'éviter une étape de séchage tout en introduisant la quantité adéquate de composé organique à une température

très inférieure à son point d'ébullition. En effet, pour préparer les catalyseurs C5 et C6, le 3-oxobutanoate de 2-méthoxyéthyle est mis en œuvre à 120°C alors que son point d'ébullition à pression atmosphérique est de 254°C. Par ailleurs, les catalyseurs selon l'invention sont au moins aussi performants que ceux préparés selon l'art antérieur. En effet, les catalyseurs

5 C5 et C6 selon l'invention sont plus performants que tous les autres catalyseurs comparatifs. Le gain est très important en comparaison des catalyseurs n'utilisant pas de molécule organique (C1 et C2) ou l'acide citrique (C3) couramment utilisé par l'Homme de l'art. De plus, les catalyseurs C5 et C6 sont plus performants que le catalyseur C4 utilisant la même molécule organique introduite suivant un protocole bien connu de l'Homme de l'art basé sur

10 une post-additivation en solution aqueuse. Le composé organique peut donc être introduit selon l'invention aussi bien avant qu'après l'imprégnation des métaux formant la phase métallique active. Ces exemples montrent donc bien la faisabilité et la pertinence du mode d'introduction d'un composé organique selon l'invention pour notamment préparer des catalyseurs pouvant présenter des performances au moins aussi élevées que celles des

15 catalyseurs de l'art antérieur.

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé d'addition d'un composé organique à un solide poreux comprenant une étape a) dans laquelle on met en présence simultanément le solide poreux et le composé organique à l'état liquide et sans contact physique entre le solide et le composé organique à l'état liquide, à une température inférieure à la température d'ébullition du composé organique et dans des conditions de pression et de durée telles qu'une fraction dudit composé organique est transférée à l'état gazeux au solide poreux.
- 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) est réalisée au moyen d'une unité d'addition dudit composé organique comprenant un premier et un second compartiments en communication de manière à permettre le passage d'un fluide gazeux entre les compartiments, le premier compartiment contenant le solide poreux et le second compartiment contenant le composé organique à l'état liquide.
- 3) Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'unité comprend une enceinte incluant les premier et second compartiments, les deux compartiments étant en communication par voie gazeuse.
- 4) Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'unité comprend deux enceintes formant respectivement le premier et le second compartiments, les deux enceintes étant en communication par voie gazeuse.
- 5) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) de mise en présence du solide poreux avec le composé organique à l'état liquide est réalisée en présence d'un flux d'un gaz vecteur circulant du second compartiment dans le premier compartiment.
- 6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est réalisée à une pression absolue comprise entre 0 et 1 MPa.
- 7) Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, dans lequel à l'étape a) on soutire du premier compartiment un effluent gazeux contenant ledit composé organique et on recycle l'effluent dans le premier et/ou le second compartiment.
- 8) Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, dans lequel à l'étape a) on soutire du premier compartiment un effluent gazeux contenant ledit composé organique à l'état gazeux, on condense ledit effluent de manière à récupérer une fraction liquide contenant le composé organique à l'état liquide et on recycle ladite fraction liquide dans le second compartiment.

- 9) Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solide poreux est choisi parmi un support de catalyseur et un support de catalyseur comprenant en outre au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII.
- 10) Procédé selon la revendication 9, dans lequel le support poreux est à base d'oxyde d'un métal et/ou d'un métalloïde.
- 11) Procédé de préparation selon la revendication 10, dans lequel le support poreux est à base d'alumine et/ou de silice.
- 12) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé organique est choisi parmi les molécules organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre.
- 13) Procédé de préparation d'un catalyseur comprenant un support poreux, au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins métal du groupe VIII et au moins un composé organique, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
- i) on dépose le composé organique sur le support poreux en mettant en œuvre le procédé selon l'une des revendications 1 à 12;
 - ii) on dépose au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII sur le support poreux par mise en contact du support avec une solution contenant au moins un précurseur du ou desdits métaux du groupe VIII et/ou au moins un précurseur du ou desdits métaux du groupe VIB ;
 - iii) on sèche le solide obtenu à l'issue de l'étape ii), l'étape i) étant réalisée avant ou après les étapes ii) et iii).
- 14) Procédé selon la revendication 13, dans lequel la solution de l'étape ii) comprend en outre au moins un composé organique additionnel différent du composé organique mis en œuvre à l'étape i).
- 15) Procédé de préparation selon l'une des revendications 13 à 14, comprenant en outre au moins une étape d'imprégnation du support poreux avec une solution comprenant un composé organique différent du composé organique mis en œuvre à l'étape i).
- 16) Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée dans lequel on met en contact de l'hydrogène, la charge hydrocarbonée et un catalyseur, à une température comprise entre 180 et 450°C, à une pression comprise entre 0,5 et 30 MPa, avec une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et avec un rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide compris entre 50 l/l à 5000 l/l, ledit catalyseur ayant été préparé par un procédé selon l'une des revendication 13 à 15 et soumis à au moins une étape de sulfuration.

1/2

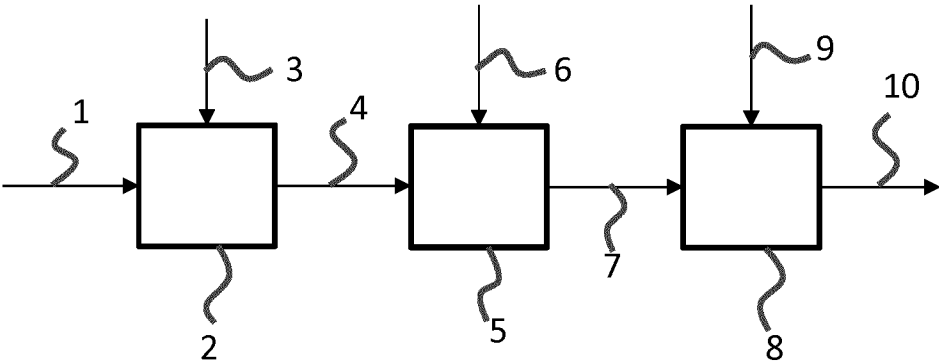


Fig. 1

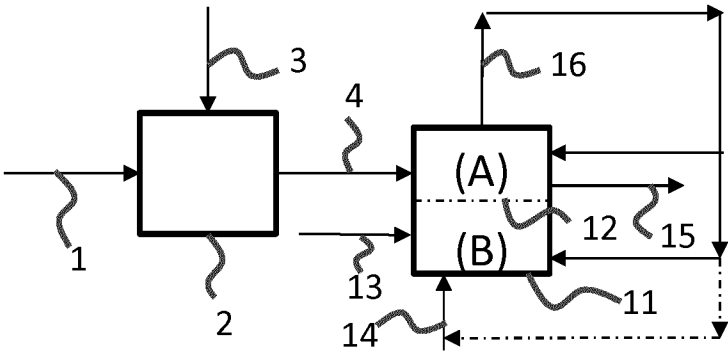


Fig. 2

2/2

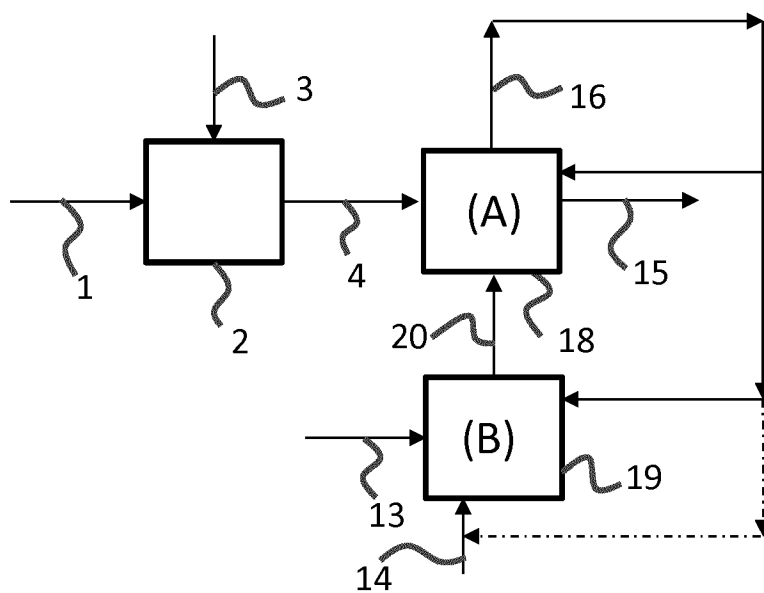


Fig. 3

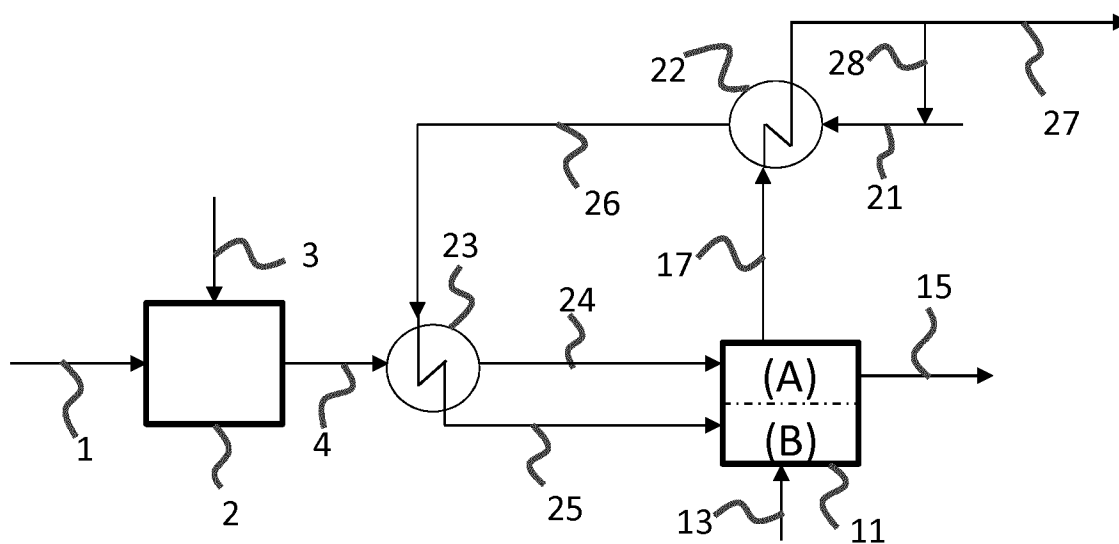


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/060406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J37/02 B01J37/20 C10G45/08 C10G45/30
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C10G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 289 609 A1 (SIEMENS WATER TECH CORP [US]; NINGXIA GUANGHUA ACTIVATED CARBON CO LTD) 2 March 2011 (2011-03-02)	1-6,12
A	the whole document paragraphs [0001], [0014], [0026], [0028], [0029], [0035] -----	7-11, 13-16
X	EP 0 958 054 B1 (ELF AQUITAINE EXPLORATION PROD [FR]) 28 March 2001 (2001-03-28) the whole document paragraphs [0001] - [0003], [0009], [0025], [0044] - [0046] -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2018

Date of mailing of the international search report

19/06/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, Daniel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/060406

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 2289609	A1	02-03-2011	AU	2606602 A	24-06-2002
			CA	2431314 A1	20-06-2002
			CN	1505592 A	16-06-2004
			EP	1341719 A2	10-09-2003
			EP	2289609 A1	02-03-2011
			HK	1067613 A1	15-01-2010
			JP	2004515355 A	27-05-2004
			MX	PA03005180 A	14-10-2004
			US	2002082168 A1	27-06-2002
			US	2005100491 A1	12-05-2005
			US	2006162558 A1	27-07-2006
			US	2008006157 A1	10-01-2008
			WO	0248032 A2	20-06-2002

EP 0958054	B1	28-03-2001	AT	200038 T	15-04-2001
			AU	722899 B2	17-08-2000
			CA	2277039 A1	23-07-1998
			CN	1243456 A	02-02-2000
			DE	69800644 D1	03-05-2001
			DE	69800644 T2	18-10-2001
			DK	0958054 T3	13-08-2001
			EP	0958054 A1	24-11-1999
			ES	2157653 T3	16-08-2001
			FR	2758478 A1	24-07-1998
			GR	3035964 T3	31-08-2001
			JP	4209469 B2	14-01-2009
			JP	2001508699 A	03-07-2001
			KR	20000069965 A	25-11-2000
			PT	958054 E	27-09-2001
			US	6288006 B1	11-09-2001
WO	9831464 A1	23-07-1998			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/060406

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J37/02 B01J37/20 C10G45/08 C10G45/30 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 289 609 A1 (SIEMENS WATER TECH CORP [US]; NINGXIA GUANGHUA ACTIVATED CARBON CO LTD) 2 mars 2011 (2011-03-02)	1-6,12
A	le document en entier alinéas [0001], [0014], [0026], [0028], [0029], [0035]	7-11, 13-16
X	----- EP 0 958 054 B1 (ELF AQUITAINE EXPLORATION PROD [FR]) 28 mars 2001 (2001-03-28) le document en entier alinéas [0001] - [0003], [0009], [0025], [0044] - [0046] -----	1-16
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
7 juin 2018		19/06/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Gosselin, Daniel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/060406

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2289609	A1	02-03-2011	AU 2606602 A	24-06-2002
			CA 2431314 A1	20-06-2002
			CN 1505592 A	16-06-2004
			EP 1341719 A2	10-09-2003
			EP 2289609 A1	02-03-2011
			HK 1067613 A1	15-01-2010
			JP 2004515355 A	27-05-2004
			MX PA03005180 A	14-10-2004
			US 2002082168 A1	27-06-2002
			US 2005100491 A1	12-05-2005
			US 2006162558 A1	27-07-2006
			US 2008006157 A1	10-01-2008
			WO 0248032 A2	20-06-2002

EP 0958054	B1	28-03-2001	AT 200038 T	15-04-2001
			AU 722899 B2	17-08-2000
			CA 2277039 A1	23-07-1998
			CN 1243456 A	02-02-2000
			DE 69800644 D1	03-05-2001
			DE 69800644 T2	18-10-2001
			DK 0958054 T3	13-08-2001
			EP 0958054 A1	24-11-1999
			ES 2157653 T3	16-08-2001
			FR 2758478 A1	24-07-1998
			GR 3035964 T3	31-08-2001
			JP 4209469 B2	14-01-2009
			JP 2001508699 A	03-07-2001
			KR 20000069965 A	25-11-2000
			PT 958054 E	27-09-2001
			US 6288006 B1	11-09-2001
			WO 9831464 A1	23-07-1998
