

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 09.06.97.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 11.12.98 Bulletin 98/50.

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

60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71) Demandeur(s) : ELF ANTAR FRANCE SOCIETE  
ANONYME — FR.

72) Inventeur(s) : DUBOIS JEAN LUC, PAYEN  
EDMOND, BLANCHARD PASCAL et GRIBOVAL  
ANNE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : ELF EXPLORATION PRODUCTION.

54) PROCEDE DE PREPARATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT.

57) Procédé de préparation de catalyseurs, renfermant  
des métaux des groupes VI et VIII dans la même molécule  
sur support. Les métaux des groupes VI et VIII sont intro-  
duits sous forme d'un composé de formule  $M_x A B_{11} O_{40} M'$   
 $C_{(z-2x)}$ , t H<sub>2</sub>O dans laquelle M est le cobalt et/ ou le nickel,  
A est le phosphore, le silicium et/ ou le bore, B est le molyb-  
bdène et/ ou le tungstène et M' est le cobalt, le nickel, le fer,  
le cuivre et/ ou le zinc, x prend une valeur comprise entre 0  
et 4, 5, z une valeur entre 7 et 9 suivant le pH de synthèse t  
est un nombre entier variant de 5 à 29 et C est un ion H<sup>+</sup> et/  
ou un ion alkylammonium de type (NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, avec R<sub>1</sub>,  
R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, correspondant soit à  
un atome d'hydrogène soit à un groupement alkyl.

Utilisation des catalyseurs obtenus pour l'hydrotraite-  
ment de charges d'hydrocarbures.

FR 2 764 211 - A1



La présente invention concerne un procédé de  
préparation de catalyseurs comprenant des métaux des  
groupes VI et VIII dans la même molécule sur support, ainsi  
que l'utilisation desdits catalyseurs pour l'hydrotraitement  
5 de charges d'hydrocarbures.

Un procédé classique de fabrication de catalyseurs  
d'hydrotraitement renfermant des métaux des groupes VI et  
VIII consiste à imprégner par exemple par immersion,  
pulvérisation ou malaxage, un support minéral poreux avec  
10 une solution commune ou des solutions individuelles de  
composés solubles de métaux des groupes VI et VIII en  
procédant en une ou plusieurs étapes. Après imprégnation, le  
support ainsi traité est séché et peut subir divers  
traitements, par exemple un chauffage en atmosphère  
15 oxydante, neutre ou réductrice, une sulfuration par le  
sulfure d'hydrogène ou par d'autres composés du soufre,  
notamment des composés organiques, ou une combinaison de ces  
traitements.

Il a été proposé d'introduire dans le support des  
20 composés renfermant, dans la même molécule, à la fois au  
moins un métal du groupe VI et au moins un métal du groupe  
VIII. On a notamment utilisé à cette fin des sels  
d'hétéropolyacides de métaux du groupe VIII, par exemple les  
sels de cobalt et/ou nickel des acides phosphomolybdique,  
25 phosphotungstique, silicomolybdique et silicotungstique.  
Cette proposition est décrite par exemple dans les brevets  
US-A-2 547 380 et US-A-2 608 534.

La Demanderesse a elle-même proposé dans sa demande  
de brevet française n°960730 du 13/06/1996, l'utilisation  
30 d'hétéropolycomposés partiellement réduits, combinant dans  
la même molécule au moins un métal de chacun des groupes VI  
et VIII.

Quel que soit le mérite des catalyseurs obtenus par  
ces méthodes, il convient de poursuivre les recherches afin  
35 d'obtenir des catalyseurs plus actifs et/ou de durée de vie  
allongée, ceci pour répondre aux exigences de plus en plus  
sévères des législations concernant l'environnement.

Le procédé de la présente invention vise à créer une molécule qui renferme à la fois au moins un composé de métal du groupe VI et au moins un composé de métal du groupe VIII sous forme combinée et en proportions relatives permettant d'obtenir une activité élevée du catalyseur obtenu par imprégnation d'un support au moyen d'une solution de ladite molécule.

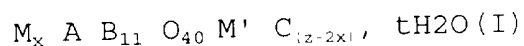
L'emploi, par exemple, de phosphomolybdate, phosphotungstate, silicomolybdate ou silicotungstate de cobalt et/ou nickel répondait dans une certaine mesure à cette préoccupation, mais n'a pas conduit à des catalyseurs d'activité suffisamment élevée, peut-être en raison des rapports molaires insatisfaisants entre le métal du groupe VI et celui du groupe VIII. A titre d'exemple, le phosphomolybdate de cobalt ou de nickel a pour formule  $Me_{1,5}PMO_{12}O_{40}$  où Me est le nickel ou le cobalt. L'imprégnation d'un support minéral poreux avec une solution aqueuse d'un tel composé conduit à un catalyseur de faible activité.

Les auteurs de la présente invention ont émis l'hypothèse selon laquelle l'activité de ces catalyseurs à molécule intégrant à la fois le métal du groupe VI et le métal du groupe VIII pourrait être accrue si l'on parvenait à créer une molécule associant les deux (ou plus) métaux avec une proportion relative de métaux du groupe VIII plus élevée que dans les composés phosphorés et siliciés précités.

Au terme de leurs recherches, les auteurs de la présente invention sont parvenus à obtenir des composés, solubles dans les milieux aqueux, associant les métaux des groupes VI et VIII avec une teneur accrue en métal du groupe VIII. Ces composés ont pu être isolés et analysés et l'emploi de leurs solutions aqueuses pour imprégner des supports poreux minéraux de catalyseurs, usuellement des oxydes métalliques seuls ou en mélange, ou encore des composés cristallins dont les zéolithes, a conduit à des catalyseurs d'hydrotraitement d'activité accrue.

Le procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement selon l'invention comprend au moins une

première phase d'imprégnation d'un support par une solution aqueuse d'au moins un composé associant au moins un métal du groupe VI et au moins un métal du groupe VIII dans la même molécule et au moins une seconde phase de séchage et d'activation du support imprégné, et est caractérisé en ce que le composé associant les métaux des groupes VI et VIII répond à la formule :



10

dans laquelle M est le cobalt et/ou le nickel, A est le phosphore, le silicium et/ou le bore, B est le molybdène et/ou le tungstène et M' est le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et/ou le zinc, x prend une valeur comprise entre 0 et 4,5, z une valeur entre 7 et 9 selon le pH du milieu de synthèse, t est un nombre entier variant de 5 à 29 et C un ion  $H^+$  et/ou un cation alkylammonium de type  $(NR_1R_2R_3R_4)^+$ , où  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, sont soit un atome d'hydrogène soit un groupement alkyl comprenant de un à cinq atomes de carbone.

15

20

Le composé précité de formule (I) n'est pas un simple mélange de composés tels que ceux résultant par exemple de l'interaction de  $MoO_3$  et  $H_3PO_4$ , en proportions quelconques, avec un sel de cobalt.

25

On le constatera en analysant ce composé soit en solution, soit sous forme cristalline après évaporation de sa solution par diverses méthodes telles que la RMN, la polarographie, les spectroscopies UV, infrarouge et Raman, et la diffraction de Rayons X.

30

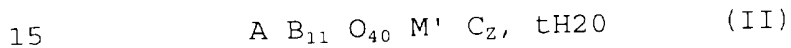
Ces méthodes ont permis de ces nouveaux composés des simples mélanges de sels ou encore des composés revendiqués dans la demande de brevet déposée le 13 juin 1996, sous le n°960730 par la demanderesse. Ainsi, le composé de formule (I) selon la présente invention correspond à la même formule que celle revendiquée dans la précédente demande, mais dans laquelle un atome M' est substitué à un atome B. La nouveauté et l'originalité de la présente invention est liée ici à la voie d'obtention du composé de formule (I) qui

35

permet de diminuer le rapport des concentrations de B sur M + M'. Dans le cas d'hétéropolyanions utilisés dans les catalyseurs d'hydrotraitement, il permet de diminuer le rapport des concentrations molybdène sur cobalt, et donc d'augmenter l'efficacité du catalyseur obtenu par imprégnation d'une solution de ces nouveaux composés.

Ici, la préparation de la solution aqueuse d'imprégnation est un élément important de la présente invention: elle se déroule en au moins deux étapes d'échange ionique.

La première étape consiste à synthétiser le sel de formule (I) dans laquelle  $x = 0$ , soit le composé de formule (II) ci-après;



dans laquelle A est le phosphore, le silicium et/ou le bore, B est le molybdène et/ou le tungstène et M' est le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et/ou le zinc, z une valeur entre 7 et 9 selon le pH du milieu de synthèse, t est un nombre entier variant de 5 à 29 ; et C un cation  $H^+$  et/ou un cation alkylammonium de type  $(NR_1R_2R_3R_4)^+$ , où  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, sont soit l'atome d'hydrogène, soit un groupement alkyl comprenant de un à cinq atomes de carbone.

Dans une deuxième étape, il s'agit de substituer tout ou partie du cation C par un atome M, c'est-à-dire par au moins un composé du cobalt et/ou du nickel, de façon à obtenir un composé de formule (I).

Dans un mode de réalisation préféré de cette préparation selon l'invention, on pratique une succession d'échanges ioniques consistant à solubiliser ou à précipiter dans le milieu de réaction des sels des composés de formule (II) de façon à obtenir en fin de réaction des composés de formule (I).

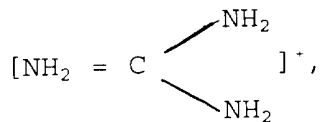
Ainsi, si dans les composés de formule (II) obtenus lors de la première étape de synthèse C est en tout ou partie un cation ammonium  $(NH_4)^+$ , il est avantageux de

substituer, ces cations ammonium par des cations alkylammoniums de façon à rendre le composé de formule (II) totalement insoluble, alors que ce même composé n'est que partiellement soluble lorsque C correspond en tout ou partie à des cations ammonium.

Il est alors possible de substituer tout ou partie des cations alkylammonium par un cation d'un métal M sélectionné du groupe constitué de (Co, Ni, Fe, Cu, Zn) par ajout d'une solution saline de ce métal M sur le précipité récupéré du composé de formule (II) dans lequel C est un cation H<sup>+</sup> et/ou un cation alkylammonium. Dans un mode préférentiel, le sel soluble du métal M de ce groupe doit être sélectionné de telle sorte que l'anion correspondant forme avec les cations alkylammonium un complexe insoluble qui précipite tandis que le composé de formule (I) est maintenu en solution.

Si le composé (II) obtenu comprend exclusivement des cations alkylammonium et/ou H<sup>+</sup>, la substitution par un métal du groupe (Co, Ni, Fe, Cu, Zn) peut être effectuée directement.

Dans le cadre de la présente invention, les cations C sont des cations H<sup>+</sup>, des cations ammonium (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> et/ou des cations alkylammonium choisis dans le groupe constitué par les cations tétraalkylammonium [N(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, les cations trialkylammonium [(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>, n variant de 1 à 4, les ions



les cations hydrazinium et alkylhydrazinium. Les cations alkylammonium préférés sont choisis dans le groupe constitué par [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>2</sub> - NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> et [NHCH<sub>3</sub> - NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Pour échanger les cations ammonium du composé (II) en cations alkylammonium, les anions associés aux ions alkylammonium sont choisis de préférence parmi les halogénures tels que chlorures, bromures et/ou iodures, mais aussi tout autre anion constituant un sel soluble d'alkylammonium. Par échange, on obtient un sel

d'alkylammonium du composé (II) en milieu aqueux à pH inférieur à 8.

Les sels métalliques utilisés dans la deuxième étape d'échange peuvent être des perchlorates, perbromates ou periodates ou tout autre sel soluble dont l'anion forme un composé insoluble avec les ions alkylammoniums échangés.

De préférence, dans cette deuxième étape d'échange ionique, on préférera le perchlorate du métal M constitué du groupe (Co, Ni, Fe, Cu, Zn), les composés (I) ainsi formés restant soluble en milieu aqueux, tandis que le perchlorate d'alkylammonium précipite.

La préparation se fait avantageusement en milieu aqueux de pH inférieur à 8, de préférence inférieur à 6. On opère utilement dans un milieu acide en présence d'un acide carboxylique tel que, par exemple, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide acétoacétique, acide diméthylmaléique, l'acide diméthylmalonique, l'acide fumarique, l'acide furanecarboxylique, l'acide hydroxybenzoïque, l'acide lactique, l'acide malonique et l'acide acétique, utilisé comme tampon.

Pour échanger les cations ammonium C du composé de formule (II), il est possible de faire circuler ce dit composé sur une résine échangeuse d'ions donneuse de cations métalliques du groupe comprenant le cobalt et le nickel sous forme de cations  $Co^{++}$  et  $Ni^{++}$ , ou encore des cations alkylammonium. Dans ce cas, il est indispensable que le composé final de formule (I) soit au moins partiellement soluble en milieu aqueux.

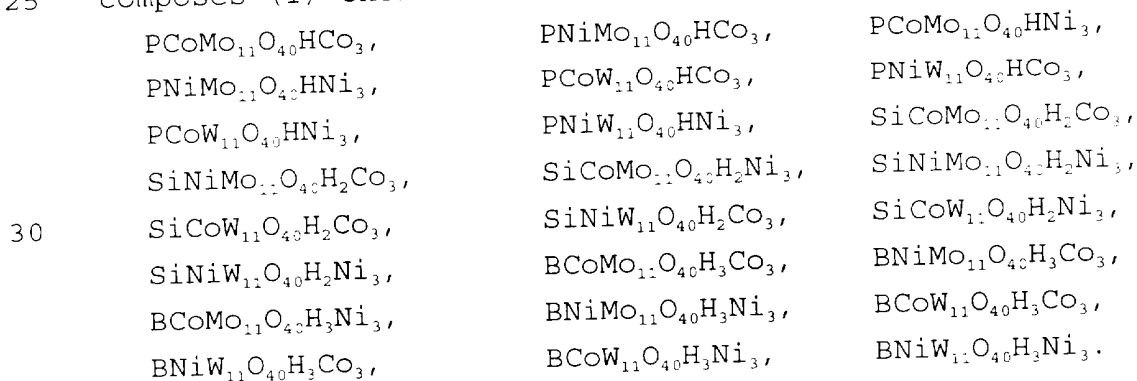
On peut également utiliser plus de sel de métal M, cobalt et/ou nickel, que la quantité requise par la stoechiométrie du composé de formule (I). Dans ce cas, le sel excédentaire est introduit dès le départ dans la solution d'imprégnation, ou bien il donne lieu à une imprégnation qui fait suite à l'imprégnation par le composé de formule (I), soit directement, soit après séchage du support imprégné, soit enfin après activation du support imprégné.

L'activation du catalyseur, après séchage, peut être réalisée de plusieurs manières connues dans la technique. On peut par exemple effectuer un chauffage en atmosphère oxydante (par exemple oxygène ou air), neutre (par exemple azote ou argon) ou réductrice (par exemple hydrogène) à une température au moins égale, par exemple, à 80 °C et de préférence supérieure à 250 °C. On peut également sulfurer le catalyseur en utilisant des composés de soufre minéraux ou organiques, par exemple du sulfure d'hydrogène, un mercaptan, un sulfure, un dissulfure ou un polysulfure organique ou minéral. On peut aussi combiner plusieurs de ces méthodes et, par exemple, procéder à une calcination à l'air ou en atmosphère neutre suivie d'une sulfuration. La sulfuration peut être effectuée sur le lieu de production du catalyseur ou, plus tard, lors de la mise en route d'une opération d'hydrotraitement.

Dans un mode de réalisation particulier, on chauffe le catalyseur en atmosphère neutre ou oxydante à une température d'au moins 250°C, par exemple de 300 à 800°C.

Dans un autre mode de réalisation, on mélange le catalyseur avec un composé du soufre à une température de, par exemple, 20 à 350°C, de manière à le présulfurer.

Dans des modes préférés du catalyseur selon l'invention, les solutions d'imprègnation contiennent les composés (I) choisis dans le groupe constitué par



Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention. Les pourcentages sont donnés en poids sauf indication contraire.

Dans ces exemples, on a préparé des catalyseurs puis on les a évalués dans un test de désulfuration du thiophène par comparaison avec des catalyseurs classiques de désulfuration de type cobalt-molybdène sur alumine.

5

## EXEMPLE I

Il s'agit de la préparation de composés de formules (II) selon la première étape de synthèse de catalyseurs de l'invention. Cette étape de synthèse a été très légèrement modifiée par rapport à celle décrite par M.LEYRIE, M.FOURNIER et R.MASSART dans le C.R. Acad. Sc. Paris, t.278 (1974), 417.

15 1) Synthèse de  $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$  (hydraté) :

On dissout 48,75 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté dans 250 ml d'eau portée à 50 °C. La solution est refroidie dans un bain de glace jusqu'à 0 °C, température à laquelle on y ajoute goutte à goutte et dans l'ordre 20 précisé, 50 ml d'acide phosphorique (0,5 M), 50 ml d'acide sulfurique (0,5 M), puis 25 ml de sulfate de cobalt (1 M). Le pH de la solution ainsi obtenue est compris entre 4 et 5. On ajoute alors, toujours à 0 °C, du nitrate d'ammonium et on observe la précipitation d'un solide microcristallisé brun 25 qui est recueilli puis séché sur filtre et enfin conservé à 0 °C. Le rendement de cette réaction d'échange est 60 % en poids.

30 2) Synthèse de  $\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$  (hydraté) :

La synthèse est identique à celle décrite précédemment en remplaçant le sulfate de cobalt par du sulfate de nickel. Le solide recueilli sur papier filtre est jaune pour un rendement de la réaction de 70 %.

35 3) Synthèse de  $\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2(\text{NH}_4)_6$  (hydraté) :

On dissout 48,75 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté dans 250 ml d'eau portée à 50 °C. On acidifie le milieu par ajout de 7,5 ml d'acide acétique pur agissant

comme agent tampon pour maintenir un pH compris entre 4 et 5. Si le pH était inférieur à 4, le milieu contiendrait l'ion  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ . On ajoute à la solution goutte à goutte et dans l'ordre précisé 125 ml de silicate de sodium (0,2 M), 50 ml d'acide sulfurique (0,5 M) puis 25 ml de sulfate de cobalt (1 M). Après addition, on maintient la solution trente minutes à 70 °C: la couleur de la solution est marron. Ensuite, on refroidit la solution jusqu'à 0 °C dans un bain de glace puis, en l'agitant fortement, on y ajoute lentement du nitrate d'ammonium solide. Il y a précipitation du sel  $\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2(\text{NH}_4)_6$  qui est filtré puis recueilli et séché sur papier filtre. Le rendement de la réaction est de 80 %. Le solide ainsi récupéré est conservé à 0 °C.

#### 15 EXEMPLE II

Il s'agit de préparer les catalyseurs de l'invention à partir des composés de formules (II) dont le mode de préparation est décrit dans l'exemple I.

20

- Catalyseur X1:  $\text{Co}_3\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}$  sur alumine

5 g de composé  $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$ , 13  $\text{H}_2\text{O}$  sont ajoutés à 15 ml d'une solution 1 M de chlorure de tétraméthylammonium ou TMA-Cl ou  $\text{Cl-N}(\text{CH}_3)_4$ . La dissolution et l'échange ionique sont très rapides. Après agitation du mélange pendant 5 mn, on récupère après filtration un solide de formule (I), plus précisément  $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{TMA})_6$ , 13  $\text{H}_2\text{O}$ .

On ajoute à 11,7 ml d'une solution agitée à 0,45 M de perchlorate de cobalt ou  $\text{CoClO}_4$ , 4,36 g de ce composé. Après un léger chauffage permettant d'accélérer la dissolution, on obtient un pâte qu'on laisse décanter après arrêt de l'agitation, à environ 5 °C pendant trois heures. Le précipité est filtré, et on récupère une solution marron contenant le composé de formule (I), plus précisément  $\text{CoPCo}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}$ . Pour faire 20 g de catalyseur X1, on imprègne 11,4 ml de la solution marron ci-dessus sur 16,67 g d'alumine S, de surface spécifique égale à 227  $\text{m}^2/\text{g}$ , de volume poreux ( $\text{H}_2\text{O}$ ) égal à 0,70 ml/g et diamètre poreux

35

moyen égal à 12 nm. Le solide obtenu est alors séché sous air à 80 °C pendant 12 heures.

- Catalyseur X2:

5 On répète la préparation du catalyseur X1, mais en séchant l'alumine imprégnée sous azote à 80 °C.

- Catalyseur X3:

10 On répète la préparation du catalyseur X1, mais en calcinant en plus sous air à 400 °C pendant 4 heures.

- Catalyseur X4:

On répète la préparation du catalyseur X2, mais en calcinant en plus sous azote à 400 °C pendant 4 heures.

15

- Catalyseur X5:  $\text{Co}_3\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}$  sur alumine S

On ajoute à 10 ml d'une solution (1 M) de TMACl 2 g de  $\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$ , de couleur jaune préparé comme décrit dans l'exemple I. Après agitation du mélange pendant 5 mn, 20 on récupère après filtration un solide de formule (I), plus précisément  $\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{TMA})_6$ , 13  $\text{H}_2\text{O}$ . On ajoute à 5,8 ml d'une solution agitée à 0,45 M de perchlorate de cobalt ou  $\text{CoClO}_4$ , 2,18 g de ce composé. Après un léger chauffage qui facilite la dissolution du solide, on laisse décanter pendant trois 25 heures à environ 5°C. Après filtration, on récupère une solution de couleur brun orange, contenant le composé de formule (I), plus précisément  $\text{Co}_3\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}$

30 Pour obtenir le catalyseur selon l'invention, 5,7 ml de cette solution marron est imprégnée sur 8,34 g d'alumine S. Le catalyseur ainsi obtenu est séché puis calciné sous azote comme il est décrit pour les catalyseur X4.

- Catalyseur X6:  $\text{SiCo}_4\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2$  sur alumine S

35 On ajoute à 10 ml d'une solution (1 M) de TMACl, 2 g de  $\text{H}_2\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}(\text{NH}_4)_6$  hydraté préparé dans l'exemple I. Le précipité obtenu est de formule brute  $\text{H}_2\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}(\text{TMA})_6$ , 13 $\text{H}_2\text{O}$ . 2,15 g de ce précipité sont ajoutés à 5,8 ml d'une solution (0,45 M) de perchlorate de cobalt. On laisse

décantier la dite solution à une température d'environ 5 °C pendant trois heures, puis on récupère après filtration la solution contenant le composé recherché de formule (I), plus précisément  $H_2SiCo_4Mo_{11}O_{43}$ . Pour obtenir le catalyseur X5, on imprègne 5,7 ml de cette solution sur 8,34 g d'alumine S. Le solide obtenu est alors séché sous azote à 80 °C pendant 12 heures, puis calciné toujours sous azote à 400 °C pendant 4 heures.

- Catalyseur X7;

On répète la procédure de préparation du catalyseur X5, mais en séchant et en calcinant l'alumine imprégnée sous air et non sous azote.

EXEMPLE III

Le présent exemple vise à comparer l'efficacité des catalyseurs de l'invention par rapport aux catalyseurs connus d'hydrotraitement par rapport au test HDS de conversion du thiophène selon la procédure décrite ci-après.

Ce test est réalisé à pression atmosphérique sur 200 mg de catalyseur (forme oxyde) que l'on sulfure à 400 °C par un mélange  $H_2/H_2S$  (90/10 %). L'essai de désulfuration est réalisé sur un mélange  $H_2$ /thiophène (contenant 6,6% de thiophène) à 300°C et on mesure le taux de conversion obtenu (% d'HDS).

On a d'abord préparé six catalyseurs de référence A à F selon des modes opératoires conventionnels ou connus.

- Catalyseur A (comparatif avec phosphore)

On prépare une solution d'imprégnation par dissolution, dans un volume d'eau suffisant pour obtenir 57 ml de solution, de 17 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté, 1,38 g de  $H_3PO_4$  à 85 % et 7,7 g de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ajoutés lentement, dans l'ordre indiqué.

On imprègne à sec 57 ml de cette solution sur 83 g d'alumine S.

Le support imprégné est laissé 2 h au repos puis séché sous air à 110 °C pendant 12 h. Ensuite il est calciné à 500°C sous air sec pendant 4 h avec une montée de

température de 70°C/h. Le catalyseur obtenu renferme 2,0 % de CoO, 14,0 % de MoO<sub>3</sub> et 1,0 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- Catalyseur B (sans phosphore)

5 On opère comme pour l'exemple comparatif A mais sans phosphore, et on utilise le même support d'alumine S.

Le catalyseur obtenu renferme 3,0 % de CoO et 14,0 % de MoO<sub>3</sub>.

10 - Catalyseur C:

On fait réagir 20,6 g d'acide phosphomolybdique dans 200 ml d'eau avec 4,74 g d'hydroxyde de baryum et 4,22 g de sulfate de cobalt. Après précipitation du sulfate de baryum, on recueille une solution de Co<sub>1,5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> que l'on peut  
15 isoler par évaporation de l'eau.

Ce composé en solution aqueuse est imprégné sur l'alumine S. On sèche et calcine à 400 °C, sous air.

Le catalyseur obtenu renferme 3,5 % de CoO, 16,0 % de MoO<sub>3</sub> et 0,6 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

20

- Catalyseur D

On a préparé par une méthode conventionnelle de l'acide phosphomolybdique H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·13H<sub>2</sub>O pur cristallisé. Cet acide phosphomolybdique est remis en solution dans  
25 l'eau. 20,6 g d'H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·13 H<sub>2</sub>O sont dissous dans 200 ml d'eau à température ambiante. La dissolution est instantanée. On ajoute 1,78 g de CoCO<sub>3</sub> dans la solution lentement, la solution devient trouble et s'éclaircit au bout de 2 heures, pour devenir limpide. Ensuite on ajoute  
30 2,08 g d'acide citrique (agent tampon au pH 3,5) ; la solution reste limpide. On ajoute alors 1,18 g de Cobalt métallique en billes, Fluka<sup>®</sup> 60783. La solution devient bleue foncée. On laisse réagir jusqu'à dissolution complète  
35 du cobalt métallique. La caractérisation physico-chimique des solutions permet de montrer qu'il existe deux espèces de Co en interaction avec l'anion phosphomolybdique. On évapore alors la solution à sec pour récupérer le solide massique. L'évaporation peut se faire sous vide ou par lyophilisation.

On a obtenu un solide répondant à la formule brute :  $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$ .

Pour 20 g de catalyseur, 3,67 g du solide obtenu ci-dessus est dissout dans l'eau. 16,8 g d'alumine S sont alors imprégnés à sec avec cette solution. Après maturation 2 h sous Argon, le solide est séché à 80°C sous flux d'air sec, pendant 12 heures, et calciné sous azote 4 h à 400°C.

Le catalyseur obtenu contient 14,0 % de  $\text{MoO}_3$ , 2,1 % de  $\text{CoO}$ , 0,6 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (le complément à 100 % est l'alumine). Ce qui donne un meilleur résultat que les catalyseurs A, B et C préparés par des méthodes conventionnelles sur le même support.

#### - Catalyseur E

On a préparé par une méthode conventionnelle de l'acide silicomolybdique  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$  pur cristallisé. Cet acide silicomolybdique est remis en solution dans l'eau : 30,8 g d' $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 300 ml d'eau à température ambiante. La dissolution est instantanée. On ajoute 9,45 g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  très lentement dans la solution. L'élément baryum substitue alors les protons de l'acide silicomolybdique. On ajoute alors 8,43 g de  $\text{CoSO}_4$ , on laisse agiter pendant 12 heures pendant lesquelles le sulfate de baryum précipite. Le précipité est séparé par décantation et filtration. Ensuite dans la solution, on ajoute 4,2 g d'acide citrique (agent tampon au pH 3,5), la solution reste limpide. On ajoute alors 1,7 g de Cobalt métallique en billes, Fluka® 60783. La solution devient bleue foncée. On laisse réagir jusqu'à dissolution complète du cobalt métallique.

On évapore alors la solution à sec pour récupérer le solide massique. L'évaporation peut se faire sous vide ou par lyophilisation. On a obtenu un solide répondant à la formule brute :  $\text{Co}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$ .

Pour 20 g de catalyseur, 3,7 g du solide obtenu ci-dessus est dissout dans 11,4 ml d'eau. 16,7 g d'alumine S251 sont alors imprégnés à sec avec cette solution. Après maturation 2 h sous Argon, le solide est séché à 80°C sous

flux d'azote, pendant 12 heures, calciné sous azote 4 h à 400°C.

Le catalyseur obtenu contient 14,0 % MoO<sub>3</sub>, 2,4 % CoO, 1,0 % SiO<sub>2</sub>.

5

- Catalyseur F:

20,57 g d'acide silicomolybdique sont dissous dans 200 ml d'eau distillée à température ambiante. On ajoute alors 0,5 ml d'hydrazine. Après deux jours d'agitation, on évapore sous vide pour récupérer un solide.

5,14 g de ce solide sont redissous dans 50 ml d'eau. On ajoute ensuite 1,189 g de CoCO<sub>3</sub>. On laisse réagir jusqu'à dissolution complète. On obtient un solide répondant à la formule brute : Co<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, xH<sub>2</sub>O; 48,55g de ce solide sont dissous dans 5,7 ml d'eau. Cette solution est imprégnée à sec sur 8,36 g d'alumine S. Ensuite le solide est traité comme dans l'exemple E.

15

Le solide obtenu contient 14% MoO<sub>3</sub>, 2,4% CoO et 1% SiO<sub>2</sub>.

20

Trois autres catalyseurs T1, T2 et T3, ont été préparés à partir des composés obtenus par imprégnation des composés de formule (II) issus de la première étape de synthèse de l'invention, sur alumine S.

25

- Catalyseur T1

1,882 g du précipité de formule PCoMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>H(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> préparé dans l'exemple I est dissous dans 5,8 ml d'eau puis la solution ainsi formée est imprégnée à sec sur 8,53 g d'alumine S. le solide est séché à 80°C sous flux d'azote, pendant 12 heures, calciné sous azote 4 h à 400°C.

30

Le catalyseur T1 obtenu contient 14% MoO<sub>3</sub>, 0,6% CoO, 0,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

35

- Catalyseur T2

Après dépôt sur alumine S du composé de formule PNiMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>H(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> de l'exemple I, selon la procédure décrite pour T1.

- Catalyseur T3

1,879 g de solide de formule  $\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2(\text{NH}_4)_6$   
 5 préparé comme dans l'exemple I sont dissous dans 5,8 ml  
 d'eau, et la solution ainsi obtenues est imprégnée sur 8,53  
 g d'alumine S. l'alumine imprégnée est séchée à 80°C sous  
 flux d'azote, pendant 12 heures, calcinée sous azote 4 h à  
 400°C.

10 Le catalyseur T3 obtenu contient 14%  $\text{MoO}_3$ , 0,6%  $\text{CoO}$ ,  
 0,5%  $\text{SiO}_2$ ,

Les Taux de conversion en HDS de ces catalyseurs  
 A,B,C,D, E,F et T sont donnés en comparaison de ceux obtenus  
 15 pour les catalyseurs X de l'invention dans le tableau (I)  
 ci-après.

TABLEAU I

catalyseur	taux de conversion (%)
A	22
B	27
C	16
D	32
E	30,1
F	34,2
T1	12
T2	14
T3	12
X1	23
X2	19
X3	29
X4	39
X5	26
X6	24
X7	29

On constate d'après ce tableau que la procédure selon l'invention permet l'obtention de catalyseurs d'efficacité bien supérieure à celle obtenue pour des catalyseurs préparés par des méthodes conventionnelles, au moins égale sinon supérieure à celle de catalyseurs préparés selon la procédure décrite dans la demande française n° 96 0736 du 13 juin 1996.

#### EXEMPLE IV

10

Le présent exemple vise à donner des éléments permettant de distinguer par des méthodes physiques d'analyse, notamment par infra-rouge ou RMN du  $^{31}\text{P}$  les catalyseurs selon l'invention des catalyseurs conventionnels.

15

Ainsi en Infra-rouge, les modes d'élongation de la liaison A-O pour les composés de formules (I) et (II) selon l'invention s'observent à un nombre d'onde de  $1045\text{ cm}^{-1}$  pour P-O et de  $885\text{ cm}^{-1}$  pour Si-O tandis que pour les solides selon la demande française N°960730 du 13 juin 1996, ils s'observent aux nombres d'ondes de  $1065\text{ cm}^{-1}$  pour P-O et de  $905\text{ cm}^{-1}$  pour Si-O. Aucun mode de vibration n'est observé à ces nombres d'ondes dans le cas des préparations classiques.

20

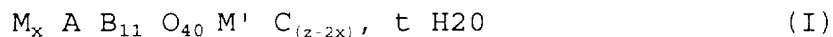
L'analyse par RMN du  $^{31}\text{P}$  ( Résonance magnétique nucléaire du phosphore) des composés de formules (I) et (II), sous forme solide ou en solution, montre que le déplacement de la raie du phosphore est toujours supérieur à 500 ppm, tandis qu'il est bien inférieur à cette valeur pour les composés issus de préparation classique ou de catalyseur selon la demande française de 1996, sus référencée.

25

30

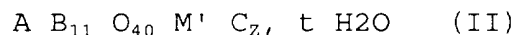
REVENDICATIONS :

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement  
 5 comprenant au moins une première phase d'imprégnation d'un support par une solution aqueuse d'au moins un composé associant au moins un métal du groupe VI et au moins un métal du groupe VIII dans la même molécule et au moins une seconde phase de séchage et d'activation du support  
 10 imprégné caractérisé en ce que le composé associant les métaux des groupes VI et VIII répond à la formule :



- dans laquelle M est le cobalt et/ou le nickel, A est le phosphore, le silicium et/ou le bore, B est le molybdène  
 15 et/ou le tungstène et M' est le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et/ou le zinc, x prend une valeur comprise entre 0 et 4,5, z une valeur entre 7 et 9 selon le pH du milieu de synthèse, t un entier variant de 5 à 29 et C un ion H<sup>+</sup> et/ou un ion alkylammonium de type (NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>  
 20 et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, sont soit un atome d'hydrogène soit un groupement alkyl comprenant de un à cinq atomes de carbone.

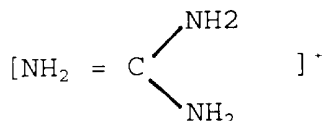
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
 25 la préparation de la solution d'imprégnation contenant le composé (I) est obtenue en au moins deux étapes;  
 - une première étape consistant à synthétiser le composé de formule;



- dans laquelle A est le phosphore, le silicium et/ou le bore, B est le molybdène et/ou le tungstène et M' est le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et/ou le zinc, z une valeur entre 7 et 9 selon le pH du milieu de synthèse, t est un nombre entier variant de 5 à 29; et C un cation H<sup>+</sup>  
 30 et/ou un cation alkylammonium de type N(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, sont soit l'atome d'hydrogène, soit un groupement alkyl comprenant de un à cinq atomes de carbone, et

- une deuxième étape consistant à substituer tout ou partie des cations C par au moins un cation M, cobalt et/ou nickel pour obtenir le composé de formule (I).

- 5 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisée en ce que dans la dite première étape, les cations C correspondant à un cation ammonium  $(\text{NH}_4)^+$ , sont échangés par des cations alkyllammoniums choisis parmi les cations tétraalkylammonium  $[\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4]^+$ , les cations trialkylammonium  $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{NH}]^+$  avec n variant de 1 à 5, les cations



- 15 les cations hydrazinium et alkylhydrazinium.

- 4 - Procédé selon les revendications 2 et 3 caractérisé en ce que les cations alkyllammonium sont choisis dans le groupe constitué par  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ ,  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ ,  $[\text{NH}_2 - \text{NH}_3]^+$  et  $[\text{NHCH}_3 - \text{NH}_3]^+$ .

- 5 - Procédé selon les revendications de 2 à 4 caractérisé en ce que les anions associés aux cations alkyllammonium sont choisis parmi les halogénures tels que chlorures, bromures et/ou iodures, mais aussi tout autre anion constituant un sel soluble d'alkylammonium.

- 6 - Procédé selon les revendications 2 à 5 caractérisé en ce que dans la deuxième étape de synthèse du composé de formule (I), les cations ammonium et alkyllammonium sont échangés par un cation métallique d'un métal pris dans le groupe constitué de Co, Ni, Fe, Cu et Zn.

- 7 - Procédé selon les revendications 2 à 6 caractérisé en ce que dans la deuxième étape, on fait réagir sur le composé de formule (II) une solution saline du dit métal M choisie parmi les perhalogénates du dit métal M, de préférence des perchlorates, des perbromates ou des periodates, et tout

autre sel soluble dont l'anion forme un composé insoluble avec les cations ammoniums et alkylammoniums échangés.

- 8 - Procédé selon les revendications 2 à 7 caractérisé en ce que le sel métallique est un perchlorate.
- 9 - Procédé selon les revendications 2 à 8 caractérisé en ce que le milieu de synthèse du composé de formule (I) est maintenu à pH inférieur à 8, de préférence inférieur à 6 par ajout dans le milieu d'au moins un acide carboxylique du groupe constitué par l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide acétoacétique, acide diméthylmaléïque, l'acide diméthylmalonique, l'acide fumarique, l'acide furanecarboxylique, l'acide hydroxybenzoïque, l'acide lactique, l'acide malonique et l'acide acétique.
- 10 - Procédé selon les revendications 2 à 9 caractérisé en ce que les échanges d'ions sont obtenus par circulation d'une solution aqueuse du composé de formule (II) sur une résine échangeuse d'ions donneuse de cations alkylammonium et/ou de cations métallique de cobalt et ou nickel sous forme  $Ni^{++}$  et  $Co^{++}$ .
- 11 - Procédé selon les revendications 2 à 10 caractérisé en ce que la solution d'imprégnation contient un composé de formule (I) choisi dans le groupe constitué par
- |                             |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $PCoMo_{11}O_{40}HCO_3,$    | $PNiMo_{11}O_{40}HCO_3,$    | $PCoMo_{11}O_{40}HNi_3,$    |
| $PNiMo_{11}O_{40}HNi_3,$    | $PCoW_{11}O_{40}HCO_3,$     | $PNiW_{11}O_{40}HCO_3,$     |
| $PCoW_{11}O_{40}HNi_3,$     | $PNiW_{11}O_{40}HNi_3,$     | $SiCoMo_{11}O_{40}H_2CO_3,$ |
| $SiNiMo_{11}O_{40}H_2CO_3,$ | $SiCoMo_{11}O_{40}H_2Ni_3,$ | $SiNiMo_{11}O_{40}H_2Ni_3,$ |
| $SiCoW_{11}O_{40}H_2CO_3,$  | $SiNiW_{11}O_{40}H_2CO_3,$  | $SiCoW_{11}O_{40}H_2Ni_3,$  |
| $SiNiW_{11}O_{40}H_2Ni_3,$  | $BCoMo_{11}O_{40}H_3CO_3,$  | $BNiMo_{11}O_{40}H_3CO_3,$  |
| $BCoMo_{11}O_{40}H_3Ni_3,$  | $BNiMo_{11}O_{40}H_3Ni_3,$  | $BCoW_{11}O_{40}H_3CO_3,$   |
| $BNiW_{11}O_{40}H_3CO_3,$   | $BCoW_{11}O_{40}H_3Ni_3,$   | $BNiW_{11}O_{40}H_3Ni_3.$   |

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 596 859 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) ---	
A	EP 0 466 471 A (SUN REFINING & MARKETING) ---	
A	EP 0 372 771 A (SUN REFINING & MARKETING) ---	
A	EP 0 363 202 A (SUN REFINING & MARKETING) ---	
A	US 5 510 308 A (KOURTAKIS KOSTANTINOS) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 mars 1998		Thion, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)