

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 895 284**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 13166**

⑤1 Int Cl⁸ : B 01 J 35/10 (2006.01), B 01 J 23/24, 23/755, 23/883,
21/04, 27/132, 27/188, C 10 G 47/12, 45/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.12.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.06.07 Bulletin 07/26.

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) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : ROY AUBERGER MAGALIE,
GUILLAUME DENIS, KRESSMANN STEPHANE, LE
LOARER JEAN LUC et CHAPAT JEAN FRANCOIS.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 CATALYSEUR SUPPORTE DE FORME IRREGULIERE, NON SPHERIQUE ET PROCEDE
D'HYDROCONVERSION DE FRACTIONS PETROLIERES LOURDES EN LIT BOUILLONNANT.

⑤7 La présente invention concerne un catalyseur d'hydro-
traitement et/ou d'hydroconversion de charges hydro-
carbonées lourdes contenant des métaux, ledit catalyseur
comprenant un support sous forme d'agglomérats à base
d'alumine, majoritairement irréguliers et non sphériques
dont la forme spécifique résulte d'une étape de concassage,
et contenant au moins un métal catalytique ou un composé
de métal catalytique du groupe VIB et/ou du groupe VIII
(groupe 8, 9, et 10 de la nouvelle notation de la table péri-
odique des éléments), éventuellement au moins un élément
dopant choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le
bore, le silicium (ou de la silice qui n'appartient pas à celle
qui pourrait être contenue dans le support choisi) et les
halogènes, ledit catalyseur étant constitué essentiellement
d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés, formés chacun
d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de
chaque agglomérat étant orientées généralement radiale-
ment les unes vis-à-vis des autres et par rapport au centre
de l'agglomérat. La forme spécifique du catalyseur lui confère
des performances améliorées dans sa mise en oeuvre
pour l'hydroconversion/hydrotraitement de charges hydro-
carbonées lourdes contenant des métaux.

L'invention concerne également l'utilisation dudit cataly-

seur seul ou en mélange dans un réacteur à lit bouillonnant.

FR 2 895 284 - A1



Domaine technique

La présente invention concerne un catalyseur utilisable pour l'hydrotraitement et/ou l'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes contenant des métaux, ledit catalyseur comprenant un support sous forme d'agglomérats à base d'alumine, majoritairement irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique résulte d'une étape de concassage, et comprenant au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIB (groupe 6 de la nouvelle notation de la table périodique des éléments), et/ou au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIII (groupe 8, 9, et 10 de la nouvelle notation de la table périodique des éléments), éventuellement au moins un élément dopant choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium (ou de la silice qui n'appartient pas à celle qui pourrait être contenue dans le support choisi) et les halogènes, ledit catalyseur étant constitué essentiellement d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés, formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes vis-à-vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat. La forme spécifique du catalyseur lui confère des performances améliorées dans sa mise en œuvre pour l'hydroconversion/hydrotraitement des charges contenant des métaux.

ART ANTERIEUR

Il est connu de l'homme du métier que lors des réactions d'hydrorafinage et/ou d'hydroconversion de fractions pétrolières contenant des complexes organométalliques, la plupart de ces complexes se détruisent en présence d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré, et d'un catalyseur d'hydrotraitement. Le métal constitutif de ces complexes précipite alors sous forme d'un sulfure solide qui vient se fixer sur la surface interne des pores. C'est en particulier le cas des complexes du vanadium, du nickel, du fer, du sodium, du titane, du silicium, et du cuivre qui sont naturellement présents dans les pétroles bruts en plus ou moins grande abondance selon l'origine du pétrole, et qui, lors des opérations de distillation, ont tendance à se concentrer dans les fractions à point d'ébullition élevé et en particulier dans les résidus. C'est aussi le cas des liquéfiats de charbon qui renferment des métaux en particulier du fer et du titane. Le terme général hydrodémétallation est utilisé pour désigner les réactions de destruction ou de déaggrégation des complexes organo-métalliques dans les hydrocarbures.

L'accumulation des dépôts solides dans les pores du catalyseur peut se poursuivre jusqu'au bouchage complet d'une partie des pores commandant l'accès des réactifs à une fraction du réseau poreux interconnecté de telle sorte que cette fraction devient

inactive alors même que les pores de cette fraction sont seulement faiblement encombrés ou même intacts. Ce phénomène peut donc provoquer une désactivation prématurée et très importante du catalyseur. Il est particulièrement sensible dans le cas des réactions d'hydrodémétallation en présence d'un catalyseur hétérogène supporté. Par
5 hétérogène, on entend non soluble dans la charge d'hydrocarbures. On constate en effet, dans ce cas, que les pores de la périphérie s'obstruent plus vite que les pores centraux. De même, les bouches des pores s'obstruent plus vite que leurs autres parties. L'obstruction des pores va de pair avec une réduction progressive de leur diamètre, ce qui entraîne une limitation accrue de la diffusion des molécules et une accentuation du gradient de
10 concentration, donc une accentuation de l'hétérogénéité du dépôt depuis la périphérie vers l'intérieur des particules poreuses au point que l'obstruction complète des pores débouchant à l'extérieur se produit très rapidement : l'accès à la porosité interne presque intacte des particules est alors fermé aux réactifs et le catalyseur est prématurément désactivé.

15

Le phénomène qui vient d'être décrit est bien connu sous le nom de colmatage aux bouches des pores. Les preuves de son existence et l'analyse de ses causes ont été publiées à plusieurs reprises dans la littérature scientifique internationale.

20 Un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées lourdes contenant des métaux doit donc être composé d'un support présentant un profil de porosité, une structure poreuse et une forme (géométrie) particulièrement adaptés aux contraintes diffusionnelles intragranulaires spécifiques aux hydrotraitements pour éviter les problèmes de colmatage mentionnés ci-dessus.

25 Les catalyseurs usuellement employés sont sous forme de billes ou d'extrudés et sont composés d'un support à base d'alumine présentant une porosité particulière et d'une phase active à base de sulfures mixtes constitués à la fois d'un sulfure d'un métal du groupe VIB (de préférence le molybdène) ainsi que d'un sulfure d'un métal du groupe VIII (de préférence le Ni ou le Co). Les métaux sont déposés à l'état oxyde et sont sulfurés pour être actifs en
30 hydrotraitement. Le rapport atomique entre l'élément du groupe VIII et l'élément du groupe VIB considéré comme optimal usuellement est compris entre 0,4 et 0,6 atome groupe VIII/atome groupe VIB. Récemment, il a été montré dans le document EP 1 364 707 A1 (FR 2 839 902) qu'indépendamment de la texture poreuse un rapport inférieur à 0,4 permet de limiter la désactivation des catalyseurs et ainsi d'allonger la durée de vie des catalyseurs.

Il est connu de l'homme du métier qu'il existe deux types de support à base d'alumine des catalyseurs d'hydroraffinage et/ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes contenant des métaux. Ces supports se distinguent dans un premier temps par leurs profils de répartition poreuse.

5

Les catalyseurs à profil de porosité bimodale sont très actifs, mais présentent une moins bonne capacité de rétention que les catalyseurs à profil de porosité polymodale.

Le profil de porosité polymodale correspond à une courbe de distribution cumulée du volume poreux en fonction du diamètre de pores obtenue par la méthode d'intrusion du mercure qui n'est ni monomodale ni bimodale, en ce sens qu'il n'apparaît pas de familles de pores distinctes dont les diamètres de pores seraient centrés sur des valeurs moyennes bien définies, mais une répartition relativement continue des pores entre deux valeurs extrêmes de diamètre. Entre ces valeurs extrêmes, il n'y a pas de palier horizontal sur la courbe de répartition poreuse. Cette répartition polymodale est liée à une structure poreuse en "bogue de châtaigne" ou "en oursins de mer" obtenue avec des agglomérés d'alumine préparés par déshydratation rapide de l'hydrargillite puis agglomération de la poudre d'alumine flash obtenue selon un brevet de la demanderesse (US 4,552,650 - IFP). Les agglomérés d'alumine ainsi préparés peuvent se présenter sous forme de billes ou sous forme d'extrudés comme le montrent les brevets FR 2,764,213 et US 6,043,187.

10
15
20

La structure "en bogue de châtaigne" ou "en oursins de mer", est constituée d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes vis-à-vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat. Au moins 50% des plaquettes aciculaires ont une dimension suivant leur axe de plus grand développement comprise entre 0,05 et 5 micromètres et de préférence entre 0,1 et 2 micromètres, un rapport de cette dimension à leur largeur moyenne compris entre 2 et 20, et de préférence entre 5 et 15, un rapport de cette dimension à leur épaisseur moyenne compris entre 1 et 5000, et de préférence entre 10 et 200. Au moins 50% des agglomérats de plaquettes aciculaires constituent une collection de particules pseudo-sphériques de taille moyenne comprise entre 1 et 20 micromètres, de préférence entre 2 et 10 micromètres. Des images très adéquates pour représenter une telle structure sont un tas de bogues épineuses de châtaigne, ou encore un tas d'oursins de mer, d'où la dénomination de structure poreuse "en bogue de châtaigne" ou "en oursins de mer" qui est utilisée par l'homme du métier.

25
30

La majorité des pores est constituée par les espaces libres situés entre les plaquettes aciculaires rayonnantes. Ces pores, de par leur nature "en coins", sont de diamètre continûment variable entre 100 et 1000 Å. Le réseau de macropores interconnectés résulte de l'espace laissé libre entre les agglomérats juxtaposés.

5 Ces catalyseurs à profil de porosité polymodale présentent une distribution poreuse (déterminée par la technique de porosimétrie au mercure) caractérisée de préférence comme suit :

-Volume poreux total compris entre 0,7 et 2 cm³/g,

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100 Å : entre 0 et 10,

10 -% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : entre 40 et 90,

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000 Å : entre 5 et 60,

15 -% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000 Å : entre 5 et 50,

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000 Å : entre 5 et 20.

La surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. de ces catalyseurs est comprise entre 50 et 250 m²/g.

20 La structure poreuse en "bogue de châtaigne" ou "en oursins de mer" associée aux caractéristiques de répartition poreuse décrite ci-dessus permet l'obtention de catalyseurs d'hydrorafinage et/ou d'hydroconversion à très forts pouvoirs de rétention, tout en maintenant une activité en hydrodémétallation élevée, performances que ne peuvent réaliser les catalyseurs bimodaux. Les raisons sont que la forme en "coin" des mésopores de
25 la structure en "bogue de chataigne" ou en "oursins de mer" compense ou supprime les gradients de concentration en réactifs qui s'établiraient normalement dans un pore cylindrique, phénomène s'ajoutant à une géométrie très favorable pour s'opposer au colmatage des bouches de pores. En outre, chaque mésopore ou presque a un accès indépendant des autres à la macroporosité interstitielle favorisant l'accumulation homogène
30 des dépôts sans colmatage prématurément désactivant.

Ces catalyseurs présentent néanmoins l'inconvénient d'être moins actifs en activité initiale que les catalyseurs bimodaux sur les fonctions HDM (hydrodémétallation), HDAC₇

(hydroconversion des asphaltènes insolubles dans le n-heptane), HDCCR (hydroconversion des résidus carbonés quantifiés par l'analyse du Carbone ConRadson).

5 Dans les procédés d'hydroconversion à lit bouillonnant traitant des charges hydrocarbonées à fortes teneurs en métaux (Ni+V supérieur à 250 ppm poids par exemple), les moins bonnes performances initiales de ce catalyseur à structure poreuse "en bogue de châtaigne" ou "en oursins de mer" rendent nécessaire une quantité de catalyseur frais d'appoint journalier plus importante.

10 Néanmoins, il a récemment été montré que l'ajout d'un élément dopant choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore, le silicium et les halogènes sur des catalyseurs polymodaux à texture type "bogue de châtaigne" de forme bille permettait d'augmenter l'activité initiale de ces catalyseurs comme le décrit la demande de brevet FR 2,867,988 de la demanderesse.

15 Pour l'hydroconversion en lit bouillonnant, on utilise le catalyseur sous forme de bille ou d'extrudé. La forme "bille" permet une fluidisation du lit plus homogène et présente des propriétés de résistance à l'abrasion améliorées par rapport à la forme "extrudé". Le mouvement des billes est plus homogène et l'homogénéité des solides dans le lit permet d'atteindre un bon niveau de rétention en métaux en évitant des phénomènes de ségrégation dus à la gravité. La taille de la bille est également ajustable en fonction de l'activité chimique
20 désirée afin de minimiser les problèmes liés à la diffusion des molécules dans les pores du catalyseur. La captation en métaux est considérablement augmentée en lit bouillonnant par rapport au lit fixe.

25 De manière surprenante, la demanderesse a découvert que des catalyseurs polymodaux à structure "en bogue de châtaigne" sous forme d'agglomérats à base d'alumine, majoritairement irréguliers et non sphériques (fragments) dont la forme spécifique résulte d'une étape de concassage, étaient plus actifs et plus stables que leurs homologues sous forme de billes et d'extrudés décrits dans l'art antérieur. L'association de la forme spécifique des fragments due à l'étape de concassage du support à base d'alumine et de la porosité
30 polymodale liée à la structure "en bogue de châtaigne" permet effet d'avoir des performances optimales en terme d'activité HDAsC7, HDM, de stabilité, et de capacité en rétention pour l'hydroconversion en lit bouillonnant, tout en ayant les avantages hydrodynamiques de la forme sphérique. La forme irrégulière et non sphérique des fragments présente en outre l'avantage de permettre la mise en œuvre des grains de

5 catalyseur de plus petites tailles que la forme "bille" et la forme "extrudé", ce qui permet de réduire encore plus les limitations diffusionnelles en améliorant ainsi l'efficacité du catalyseur.

5 DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention concerne un catalyseur utilisable pour l'hydroraffinage (hydrotraitement) et/ou l'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes contenant des métaux, présentant à la fois une activité améliorée, un pouvoir de rétention élevé et une grande stabilité des
10 performances.

Ledit catalyseur comprend un support poreux à base d'alumine présentant une structure poreuse "en bogue de châtaigne" ou en "oursin de mer" et se caractérisant par la forme irrégulière et non sphérique dudit support. Celui-ci se présente majoritairement sous la forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine selon un procédé défini ci-après.

15 Plus précisément, l'invention concerne un catalyseur comprenant un support à base d'alumine, au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIB et/ou VIII, dont la structure poreuse se compose d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes vis à vis des autres
20 et par rapport au centre de l'agglomérat, ledit support ayant une forme irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine, et préparé selon un procédé incluant les étapes suivantes:

- 25 a) granulation à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, de façon à obtenir des agglomérats sous forme de billes;
- b) mûrissement en atmosphère humide entre 60 et 100°C puis séchage desdites billes;
- c) tamisage pour récupérer une fraction desdites billes;
- d) concassage de ladite fraction;
- e) calcination d'une partie au moins de ladite fraction concassée à une température
30 comprise entre 250 et 900°C;
- f) imprégnation acide et traitement hydrothermal à une température comprise entre 80 et 250°C;
- g) séchage puis calcination à une température comprise entre 500 et 1100°C.

La granulométrie du support obtenu à l'issue du procédé est telle que le diamètre de la sphère circonscrite à au moins 80% poids desdits fragments après concassage est compris entre 0,05 et 3 mm, de préférence entre 0,1 et 2 mm et, de manière très préférée, entre 0,3 et 1,5 mm.

5

La phase active dudit catalyseur contient au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIB (groupe 6 de la nouvelle notation de la table périodique des éléments), de préférence le molybdène ou le tungstène, et/ou éventuellement au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIII (groupe 8, 9 et 10 de la nouvelle notation de la table périodique des éléments), de préférence le nickel ou le cobalt. Le catalyseur peut renfermer en outre au moins un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium et les halogènes (groupe VIIA ou groupe 17 de la nouvelle notation de la table périodique des éléments), de préférence le phosphore. Le silicium déposé sur le catalyseur, et considéré dès lors comme un élément dopant, est à distinguer du silicium qui peut être présent de manière endogène dans le support initial. Le silicium déposé est quantifiable par utilisation de la microsonde de Castaing.

10
15

De préférence, le catalyseur contient au moins un métal du groupe VIB (de préférence le molybdène) et éventuellement au moins un métal du groupe VIII non noble, de préférence le nickel. Un catalyseur préféré est de type Ni Mo P.

20

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que les propriétés améliorées du catalyseur de la présente invention soient dues à une diffusion améliorée des espèces à l'intérieur du grain du catalyseur de par l'association de la faible taille des grains ou fragments, leur forme spécifique conduisant à un ratio surface externe/volume du grain plus élevé et de la porosité "en bogue de châtaigne" ou "en oursins de mer".

25

La forme en "coin" des mésopores de la structure "en bogue de châtaigne" ou "en oursins de mer" compense ou supprime les gradients de concentration en réactifs qui s'établiraient normalement dans un pore cylindrique. La faible taille des grains de support et leur forme spécifique, irrégulière et non sphérique, favorisent l'entrée homogène des réactifs dans la macroporosité et sur chaque facette, sans colmatage des bouches de pores. Enfin, le libre parcours moyen ou diamètre effectif à l'intérieur d'un grain ou fragment est toujours inférieur au diamètre de la sphère circonscrite audit fragment, tandis qu'il est strictement identique au diamètre dans le cas des billes. Malgré la forme très irrégulière des grains ou fragments, il

30

est toutefois possible de circonscrire une sphère à chacun d'entre eux et la taille du fragment est définie par le diamètre de la sphère circonscrite audit fragment.

A taille égale, la forme spécifique des grains ou fragments, irrégulière et non sphérique, favorise donc les phénomènes diffusifs intragranulaires. Les fonctions d'hydrodémétallation (HDM) et d'hydroconversion des asphaltènes insolubles dans le n-heptane (HDAC₇) se trouvent augmentées.

Enfin, la forme irrégulière et non sphérique permet, néanmoins, une fluidisation homogène du lit de catalyseur dans le cas d'un réacteur en lit bouillonnant, et présente des propriétés mécaniques de résistance à l'attrition et à l'abrasion proches de celles des billes et améliorées par rapport à celles des extrudés.

La quantité de métal du groupe VIB, exprimée en % poids d'oxyde par rapport au poids du catalyseur final, est comprise entre 1 et 20 %, de préférence entre 5 et 15 %.

La quantité de métal du groupe VIII non noble, exprimée en % poids d'oxyde par rapport au poids du catalyseur final, peut être comprise entre 0 et 10 %, de préférence entre 1 et 4%.

La quantité de phosphore, exprimé en % poids d'oxyde par rapport au poids du catalyseur final, peut être comprise entre 0,3 et 10 %, de préférence entre 1 et 5 %, et de manière encore plus préférée entre 1,2 et 4 %.

La quantité de bore, exprimé en % poids d'oxyde par rapport au poids du catalyseur final, est inférieure à 6 %, de manière préférée inférieure à 2 %.

Le rapport atomique entre l'élément phosphore et l'élément du groupe VIB est avantageusement choisi entre 0,3 et 0,75.

Lorsqu'au moins un élément dopant est le silicium, la teneur en silicium est comprise entre 0.1 et 10% poids d'oxyde par rapport au poids de catalyseur final.

Lorsqu'au moins un élément dopant est un élément halogéné (groupe VIIA), la teneur en halogène est inférieure à 5% poids par rapport au poids de catalyseur final.

30 Préparation du support

Le support à base d'alumine présente une structure poreuse se composant d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes vis à vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat, ledit support ayant une forme

irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine, et préparé selon un procédé incluant les étapes suivantes:

- 5 a) granulation à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, de façon à obtenir des agglomérats sous forme de billes;
- b) mûrissement en atmosphère humide entre 60 et 100°C puis séchage desdites billes;
- c) tamisage pour récupérer une fraction desdites billes;
- d) concassage de ladite fraction;
- 10 e) calcination d'une partie au moins de ladite fraction concassée à une température comprise entre 250 et 900°C;
- f) imprégnation acide et traitement hydrothermal à une température comprise entre 80 et 250°C;
- g) séchage puis calcination à une température comprise entre 500 et 1100°C.

15

La granulométrie du support obtenu à l'issue du procédé est telle que diamètre de la sphère circonscrite à au moins 80% poids desdits fragments après concassage est compris entre 0,05 et 3 mm, de préférence entre 0,1 et 2 mm et, de manière très préférée, entre 0,3 et 1,5 mm.

20

a) La première étape, dite de granulation, vise à former des agglomérats sensiblement sphériques à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, selon le procédé tel que décrit dans FR 1 438 497. Ce procédé consiste à humecter à l'aide d'une solution aqueuse l'alumine active présentant

25 une structure mal cristallisée et/ou amorphe, puis à l'agglomérer dans un granulateur ou drageoir. De manière préférée, un ou plusieurs agents porogènes sont ajoutés lors de la granulation. Les agents porogènes que l'on peut utiliser sont notamment la farine de bois, le charbon de bois, la cellulose, les amidons, la naphtaline et, d'une manière générale tous les composés organiques susceptibles d'être éliminés par calcination.

30

On entend par alumine de structure mal cristallisée, une alumine telle que l'analyse aux rayons X donne un diagramme ne présentant qu'une ou quelques raies diffuses correspondant aux phases cristallines des aluminés de transition basse température et comportant essentiellement les phases khi, rho, éta, gamma, pseudogamma et leurs mélanges. L'alumine active mise en œuvre est généralement obtenue par déshydratation

35

rapide des hydroxydes d'aluminium tels que la bayérite, l'hydrargillite ou gibbsite, la

nordstrandite ou les oxyhydroxydes d'aluminium tels que la boehmite et le diaspore. Cette déshydratation peut être opérée dans n'importe quel appareillage approprié à l'aide d'un courant de gaz chaud. La température d'entrée des gaz dans l'appareillage varie généralement de 400 °C à 1200 °C environ et le temps de contact de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde avec les gaz chauds est généralement compris entre une fraction de seconde et 4 à 5 secondes.

La surface spécifique mesurée par la méthode BET de l'alumine active obtenue par déshydratation rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes varie généralement entre environ 50 et 400 m²/g, le diamètre des particules est généralement compris entre 0,1 et 300 micromètres et de préférence entre 1 et 120 micromètres. La perte au feu mesurée par calcination à 1000 °C varie généralement entre 3 et 15 %, ce qui correspond à un rapport molaire H₂O/Al₂O₃ compris entre environ 0,17 et 0,85.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, on utilise de préférence une alumine active provenant de la déshydratation rapide de l'hydrate Bayer (hydrargillite) qui est l'hydroxyde d'aluminium industriel facilement accessible et très bon marché; une telle alumine active est bien connue de l'homme de l'art, son procédé de préparation a notamment été décrit dans FR 1 108 011.

L'alumine active mise en oeuvre peut être utilisée telle quelle ou après avoir été traitée de façon à ce que sa teneur en soude exprimée en Na₂O soit inférieure à 1000 ppm poids. Par ailleurs, elle contient généralement entre 100 à 1000 ppm poids de silice endogène. L'alumine active mise en oeuvre peut avoir été broyée ou non.

b) On procède ensuite à un mûrissement des agglomérats sphériques obtenus en atmosphère humide à température peu élevée, de préférence comprise entre 60 et environ 100°C puis à un séchage généralement opéré entre 100 et 120°C.

c) A ce stade, les agglomérats sensiblement sous forme de billes ont une tenue mécanique suffisante pour être tamisés afin de sélectionner la plage granulométrique adaptée selon la granulométrie finale souhaitée. Ainsi, par exemple, pour obtenir un support final dans la plage de taille 0,7-1,4 mm, on tamisera et sélectionnera une fraction de billes dans la plage 1,4-2,8 mm; pour obtenir un support final dans la plage de taille 1-2 mm, on tamisera et sélectionnera une fraction de billes dans la plage 2-4 mm et enfin, pour obtenir un support final dans la plage de taille 2-3 mm, on tamisera et sélectionnera une fraction de billes dans la plage 4-6 mm .

d) Ensuite, la fraction de billes dans la plage de tailles sélectionnée est soumise à un concassage. Cette opération est réalisée dans tout type de concasseur connu de l'homme du métier et préférentiellement dans un broyeur à boulet. Elle a une durée comprise entre 5 et 60 minutes et de préférence entre 10 et 30 minutes.

5

A l'issue de l'étape de concassage, le support d'alumine se présente majoritairement sous la forme de fragments dont la forme est très irrégulière et non sphérique. Afin de mieux définir la forme obtenue, on peut préciser que les fragments peuvent se présenter sous la forme de billes cassées, sans toutefois avoir de faces de rupture très nettes, ou bien encore sous forme de solides dont la forme géométrique la plus voisine serait un polyèdre irrégulier ne présentant pas forcément de faces planes. Le terme "majoritairement" signifie qu'au moins 50% poids, et de préférence au moins 60% poids des agglomérats sphériques, ont effectivement subi une modification de leur forme lors du concassage, la partie complémentaire représentant les agglomérats sphériques étant restés intacts. En effet, il est bien connu que le concassage étant une opération rustique avec une faible efficacité, il est courant qu'une partie non négligeable des grains ne soient pas concassés.

e) Après le concassage, une partie au moins des fragments est calcinée à une température comprise entre environ 250°C et environ 900°C, de préférence entre 500 et 850°C. La partie qui n'est pas calcinée correspond en général aux fines "hors cotes". De manière préférée, on calcine toute la fraction concassée.

f) On procède ensuite à une imprégnation acide sur le support suivie d'un traitement hydrothermal selon la méthode décrite dans US 4,552,650 qui peut être appliquée dans son ensemble pour le présent procédé:

- On traite les agglomérats concassés dans un milieu aqueux comprenant -de préférence constitué d'un mélange d'- au moins un acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine du support, et au moins un composé apportant un anion capable de se combiner avec les ions aluminium en solution, ce dernier composé étant un individu chimique distinct de l'acide précité,
- On soumet simultanément ou subséquentement les agglomérats concassés ainsi traités à un traitement hydrothermal (ou autoclavage).

On entend par acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine du support, tout acide qui, mis en contact avec les agglomérats d'alumine active définis ci-dessus, réalise la mise en solution d'au moins une partie des ions aluminium. L'acide dissout au moins 0,5% et au plus 15% en poids de l'alumine des agglomérats. Sa concentration dans le milieu aqueux de traitement est inférieure à 20% en poids et de préférence comprise entre 1% et 15%.

On utilise de préférence les acides forts tels que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique ou des acides faibles comme l'acide acétique, mis en oeuvre à une concentration telle que leur solution aqueuse présente un pH inférieur à environ 4.

On entend par composé apportant un anion capable de se combiner avec les ions aluminium en solution, tout composé capable de libérer en solution un anion $A(-n)$ susceptible de former avec les cations $Al(3+)$ des produits dans lesquels le rapport atomique $n(A/Al)$ est inférieur ou égal à 3.

Un cas particulier de ces composés peut être illustré par les sels basiques de formule générale $Al_2(OH)_x A_y$ dans laquelle $0 < x < 6$; $n_y < 6$; n représente le nombre de charges de l'anion A .

La concentration de ce composé dans le milieu aqueux de traitement est inférieure à 50% en poids et de préférence comprise entre 3% et 30%.

On utilise de préférence les composés capables de libérer en solution les anions choisis parmi le groupe constitué par les anions nitrate, chlorure, sulfate, perchlorate, chloroacétate, dichloroacétate, trichloroacétate, bromoacétate, dibromoacétate, et les anions de formule générale $RCOO(-)$, dans laquelle R représente un radical pris dans le groupe comprenant H , CH_3 , C_2H_5 , CH_3CH_2 , $(CH_3)_2CH$.

Les composés capables de libérer en solution l'anion $A(-n)$ peuvent opérer cette libération, soit directement par exemple par dissociation, soit indirectement par exemple par hydrolyse. Les composés peuvent notamment être choisis parmi le groupe comportant: les acides minéraux ou organiques, les anhydrides, les sels organiques ou minéraux, les esters. Parmi les sels minéraux, on peut citer les sels alcalins ou alcalino-terreux solubles en milieu aqueux, comme ceux de sodium, de potassium, de magnésium ou de calcium, les sels d'ammonium, les sels d'aluminium, les sels de terres rares.

Ce premier traitement peut être effectué soit par imprégnation à sec des agglomérats, soit par immersion des agglomérats dans la solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec,

on entend mise en contact des agglomérats d'alumine avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total des agglomérats traités.

Selon un mode particulièrement préféré de mise en oeuvre, on utilise comme milieu aqueux des mélanges d'acide nitrique et acétique ou d'acide nitrique et formique.

5

Le traitement hydrothermal est opéré à une température comprise entre environ 80 et environ 250 °C, pendant une période de temps comprise entre environ 5 minutes et environ 36 heures.

Ce traitement hydrothermal n'entraîne aucune perte d'alumine.

10 On opère de préférence à une température comprise entre 120 et 220 °C pendant une période de temps comprise entre 15 minutes et 18 heures.

Ce traitement constitue un traitement hydrothermal des agglomérats d'alumine active qui réalise la transformation d'au moins une partie de celle-ci en boehmite. Ce traitement hydrothermal (autoclavage) peut être réalisé soit sous pression de vapeur saturante, soit
15 sous une pression partielle de vapeur d'eau au moins égale à 70% de la pression de vapeur saturante correspondant à la température de traitement.

L'association d'un acide qui permet la dissolution d'au moins une partie de l'alumine et d'un anion qui permet la formation des produits décrits ci-dessus lors du traitement
20 hydrothermal entraîne l'obtention d'une boehmite particulière, précurseur des plaquettes aciculaires du support de l'invention, dont la croissance procède radialement à partir de germes de cristallisation.

De plus, la concentration de l'acide et du composé dans le mélange de traitement et les conditions de traitement hydrothermal mises en oeuvre sont telles qu'il n'y a pas de
25 perte d'alumine. L'augmentation de la porosité à la suite du traitement est donc due à une expansion des agglomérats au cours du traitement et non à une perte d'alumine.

g) Enfin, les agglomérats concassés sont ensuite éventuellement séchés à une température généralement comprise entre environ 100 et 200 °C pendant une période
30 suffisante pour enlever l'eau qui n'est pas chimiquement liée. Les agglomérats sont ensuite soumis à une activation thermique à une température comprise entre environ 500 °C et environ 1100 °C pendant une période comprise entre environ 15 minutes et 24 heures.

Le support d'alumine active obtenu selon l'invention, majoritairement sous forme irrégulière et non sphérique, présente généralement les caractéristiques suivantes : la perte au feu mesurée par calcination à 1000 °C est comprise entre environ 1 et environ 15 % poids, la surface spécifique est comprise entre environ 80 et environ 5 300 m²/g, leur volume poreux total est compris entre environ 0,45 et environ 1,5 cm³/g.

Les agglomérats concassés d'alumine active résultants présentent par ailleurs de manière préférée les caractéristiques suivantes :

- 10 -Une surface spécifique comprise entre 75 et 250 m²/g,
- Une densité de remplissage tassé comprise entre environ 0,25 et 0,65 gr/cm³,
- Un volume poreux total (VPT) compris entre 0,5 et environ 2,0 cm³/gr.
- Une distribution poreuse, déterminée par la technique de porosimétrie au Hg, caractérisée de préférence comme suit :
- 15 -% du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100Å : entre 0 et 10
- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : entre 40 et 90
- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000Å : entre 5 et 60
- 20 -% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000Å : entre 5 et 50
- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000Å : entre 5 et 20.

Le procédé précité de préparation du support d'alumine permet notamment de modifier la 25 répartition des volumes poreux suivant la taille des pores des agglomérats non traités. Il permet notamment d'augmenter la proportion des pores compris entre 100 et 1000Å, de réduire la proportion des pores inférieurs à 100 Å et de diminuer la proportion des pores supérieurs à 5000 Å en modifiant peu la proportion des pores compris entre 1000 et 5000 Å.

30 Les agglomérats d'alumine ainsi obtenus peuvent avoir été thermiquement stabilisés par les terres rares, la silice ou les métaux alcalino-terreux ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art. En particulier, ils peuvent être stabilisés selon le procédé décrit dans le brevet américain numéro 4 061 594.

Dépôt de la phase active et du ou des éléments dopants sur le support obtenu

Le dépôt obtenu à l'issue de l'étape g) est imprégné avec au moins une solution d'au moins un métal catalytique et éventuellement au moins un dopant.

5

Le dépôt de la phase active à l'état oxyde et du ou des éléments dopants sur les agglomérats concassés d'alumine s'effectue de préférence par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation est effectuée de manière très préférée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final (co-imprégnation). D'autres séquences d'imprégnation peuvent être mises

10

en œuvre pour obtenir le catalyseur de la présente invention.

Il est également possible d'introduire une partie des métaux, et une partie du ou des éléments dopants, voire la totalité, au cours de la préparation du support, notamment durant l'étape de granulation.

15

Les sources des éléments du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut avantageusement utiliser les oxydes, les hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, les acides phosphomolybdique et phosphotungstique et leurs sels, les acétylacétonates, les xanthates, les fluorures, les chlorures, les bromures, les iodures, les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures, les oxyiodures, les complexes carbonyles, les thiomolybdates, les carboxylates. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium.

20

25

Les sources des éléments du groupe VIII pouvant être utilisées sont connues et sont par exemple les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures, les carboxylates comme les acétates et les carbonates, les hydroxydes et les oxydes.

30

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

35

être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

5

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le biborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool ou encore dans un mélange eau/éthanolamine.

10

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool.

15

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

20

25

De manière avantageuse, après ladite imprégnation du support, le procédé de préparation du catalyseur de la présente invention comprend les étapes suivantes :

30

- on laisse reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C,

- on sèche le solide humide obtenu à une température comprise entre 60 et 150°C,
- on calcine le solide obtenu après séchage à une température comprise entre 150 et 800°C.

5

La calcination n'est pas nécessaire dans le cas où les solutions d'imprégnation sont exemptes de composés contenant l'élément azote.

Caractéristiques du catalyseur

10 La distribution poreuse du catalyseur, déterminée par la technique de porosité au mercure, est la suivante:

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100Å : entre 0 et 10

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : entre 40 et 90

15 -% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000Å : entre 5 et 60

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000Å : entre 5 et 50

-% du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000Å : entre 5 et 20.

20

Le volume poreux total des catalyseurs selon l'invention déterminé par porosité au mercure est compris entre 0,4 et 1,8 g/cm³.

25 De manière préférée, la densité de remplissage tassé des catalyseurs selon l'invention est comprise entre 0,35 et 0,80 g/cm³.

30 De manière préférée, dans les catalyseurs selon la présente invention, le diamètre des pores à V_{Hg}/2 est compris entre 300 et 700 Å, c'est à dire que le diamètre moyen des pores, dont le volume sur la représentation graphique de la répartition poreuse correspond à la moitié du volume poreux total, est compris entre 300 et 700 Å, soit 30 à 70 nm.

Les catalyseurs selon l'invention présentent une surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. comprise entre 50 et 250 m²/g.

35

Dans le cas où les grains de catalyseur ont une taille supérieure à 0.6 mm et de manière préférée, le catalyseur présente un pourcentage de perte par attrition selon la norme ASTM D4050 à 5% du poids du catalyseur de préférence inférieur à 2%.

5 La méthode de mesure de la résistance à l'attrition selon la norme ASTM D4050 consiste à mettre en rotation un échantillon de catalyseur dans un cylindre. Les pertes par attrition sont alors calculées par la formule suivante :

% perte par attrition = $100 (1 - \text{poids de catalyseur supérieur à } 0,6 \text{ mm après test} / \text{poids de catalyseur supérieur à } 0,6 \text{ mm chargé dans le cylindre})$.

10

L'invention concerne également le procédé de préparation du catalyseur incluant le procédé de préparation du support suivi de l'imprégnation du support par au moins une solution d'au moins un métal catalytique et éventuellement d'un dopant.

15 Utilisation du catalyseur selon l'invention pour l'hydroconversion/hydrocraquage /hydrotraitement de charges hydrocarbonées en lit bouillonnant

20 Les catalyseurs selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans un réacteur à lit bouillonnant seuls ou en partie sous forme de fragments et en partie sous forme de billes telles que décrites dans le brevet US 4,552,650 ou sous forme d'extrudés cylindriques.

25 Les charges peuvent être par exemple des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide issus de distillation directe, des huiles désasphaltées, des résidus issus de procédés de conversion tels que par exemple ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe, en lit bouillonnant ou encore en lit mobile. Ces charges peuvent être utilisées telles
30 quelles ou encore diluées par une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées pouvant être choisies par exemple dans les produits issus du procédé FCC, une huile de coupe légère (LCO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Light Cycle Oil), une huile de coupe lourde (HCO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Heavy Cycle Oil), une huile décantée (DO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Decanted Oil), un slurry, ou pouvant venir de la distillation, les fractions gazoles notamment celles obtenues par distillation sous vide dénommée selon la terminologie anglo-saxonne VGO (Vacuum Gas Oil). Les charges lourdes peuvent ainsi

comprendre des coupes issues du procédé de liquéfaction charbon, des extraits aromatiques, ou toutes autres coupes hydrocarbonés.

Les charges lourdes présentent généralement des points d'ébullition initiaux supérieurs à 300°C, plus de 1 % poids de molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 500°C, une teneur en métaux Ni+V supérieure à 1 ppm poids, une teneur en asphaltènes, précipités dans l'heptane, supérieure à 0.05 %.

Dans un mode de réalisation, une partie des effluents convertis peut être recyclée en amont de l'unité opérant le procédé d'hydroconversion / hydrotraitement.

Les charges lourdes peuvent être mélangées avec du charbon sous forme de poudre, ce mélange est généralement appelé slurry. Ces charges peuvent être des sous produits issus de la conversion du charbon et re-mélangées à du charbon frais. La teneur en charbon dans la charge lourde représente généralement et de préférence 0.25 en poids (charbon/charge) et peut varier largement entre 0.1 et 1. Le charbon peut contenir de la lignite, être un charbon sub-bitumineux (selon la terminologie anglo-saxonne), ou encore bitumineux. Tout type de charbon convient pour l'utilisation de l'invention, à la fois dans un premier réacteur ou dans tous les réacteurs fonctionnant en lit bouillonnant.

Dans un tel procédé, le catalyseur est généralement mis en œuvre à une température comprise entre 320 et 470°C, de préférence 400 à 450°C, sous une pression partielle d'hydrogène d'environ 3 MPa à environ 30 MPa, de préférence 10 à 20 MPa, à une vitesse spatiale d'environ 0,1 à 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, de préférence 0,5 à 2 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures compris entre 100 et 3000 normaux mètres cubes par mètre cube, de préférence 200 à 1200 normaux mètres cubes par mètre cube.

Pour l'hydroconversion des résidus, un cas particulier d'application du catalyseur selon l'invention est l'utilisation du catalyseur en présence de charbon mélangé à la charge lourde à convertir. Comme décrit dans les brevets US 4874506 et US 4437973, le charbon sous forme de poudre est mélangé à une charge hydrocarbonée plus riche en hydrogène pour être converti en présence d'hydrogène et d'un catalyseur supporté. Cette opération est généralement réalisée dans un ou plusieurs réacteurs en série fonctionnant en lit bouillonnant. L'utilisation du catalyseur selon l'invention permettrait d'améliorer le

comportement hydrodynamique du système ainsi que la facilité du soutirage en continu du catalyseur. A titre d'exemple, la conversion du charbon en liquide est assurée par le premier réacteur et ensuite l'HDM et la captation des impuretés est réalisée en même temps et ensuite une étape de finition peut être réalisée en utilisant d'autres catalyseurs.

5

Les catalyseurs de la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.

10

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer le mélange de solides sous flux d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré ou sous flux d'un mélange d'hydrogène et d'hydrocarbures contenant des molécules soufrées à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

15

Les exemples suivants illustrent l'invention décrite dans ce brevet sans toutefois en limiter la portée.

20

Exemple 1: Préparation d'agglomérats d'alumine concassés selon l'invention

La matière première est de l'alumine obtenue par décomposition très rapide de l'hydrargillite dans un courant d'air chaud ($T = 1000^{\circ}\text{C}$). Le produit obtenu est constitué d'un mélange d'alumines de transition : alumines (khi) et (rho). La surface spécifique de ce produit est de 300 m^2/g et la perte au feu (PAF) de 5 %.

25

L'alumine se présente (après broyage) sous forme d'une poudre dont le diamètre moyen des particules est de 7 micromètres.

30

Cette alumine est mélangée avec de la farine de bois comme porogène (15% en poids), puis mise en forme dans un granulateur ou drageoir pendant un temps adapté à la granulométrie désirée. Les agglomérats obtenus sont soumis à une étape de mûrissement par passage de vapeur d'eau à 100°C pendant 24 heures puis séchés. Ils sont ensuite tamisés puis concassés et enfin calcinés.

Ces billes sont ensuite imprégnées à sec par une solution contenant par exemple un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique en phase aqueuse dans un tonneau imprégnateur. Une fois imprégnées, elles sont introduites dans un autoclave pendant 2 heures environ, à une température de 210 °C sous une pression de 20,5 bars.

5

En sortie d'autoclave, on obtient des agglomérats concassés d'alumine selon l'invention qui sont séchés pendant 4 heures à 100°C et calcinés pendant 2 heures à 650°C.

Les agglomérats ont une taille comprise entre 1 et 1.5 mm. Leur volume poreux est égal à 0.95 cm³/g avec une distribution poreuse multimodale. La surface spécifique du support est de 130 m²/g.

10

Exemple 2: Préparation de billes d'alumine (non conformes à l'invention)

Un catalyseur est préparé sous formes de billes selon le mode opératoire de l'exemple 1 à l'exception de l'étape de concassage.

15

Les billes de granulométrie comprise entre 1,4 et 2,8 mm sont sélectionnées.

Exemple 3 : Préparation d'agglomérats d'alumine concassés selon l'invention

Le support de cet exemple est préparé de la même façon que celui de l'exemple 1, mais les temps de granulation et les étapes de tamisage-concassage sont modifiées de manière à obtenir des agglomérats de taille comprise entre 1,4 et 2,8 mm.

20

Exemple 4 : Préparation des catalyseurs A, B et C à partir des supports des exemples 1, 2 et 3.

25

Nous avons imprégné à sec les supports des exemples 1, 2, 3 par une solution aqueuse renfermant des sels de molybdène et de nickel et de l'acide phosphorique. Le précurseur de molybdène est l'oxyde de molybdène MoO₃ et celui de nickel est le carbonate de nickel Ni(CO₃). Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les supports imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 500°C pendant 2 heures sous air sec. La teneur finale en trioxyde de molybdène est de 9,4 % poids du catalyseur fini. La teneur finale en oxyde

30

de nickel NiO est de 2 % poids du catalyseur fini. La teneur finale en oxyde de phosphore P₂O₅ est de 2 % poids du catalyseur fini.

Les caractéristiques texturales et physico-chimiques des catalyseurs A, B et C, issus respectivement des supports des exemples 1,2 et 3 sont reportées dans le tableau 1.

5

Tableau 1

Catalyseur	A	B	C
MoO ₃ (% pds)	9,4	9,4	9,4
NiO (% pds)	2,0	2,0	2,0
P ₂ O ₅ (% pds)	2,0	2,0	2,0
SiO ₂ (% pds)	-	-	-
Ni/Mo (at/at)	0,40	0,40	0,40
P/Mo (at/at)	0,42	0,42	0,42
dMo (at/nm ²)	3,8	3,8	3,8
DRT (g/cm ³)	0.55	0,52	0.51
S _{BET} (m ² /g)	97	105	103
VPT Hg (cm ³ /g)	0.80	0,95	0.90
dp à VHg/2 (Å)	350	380	370
V Hg > 500 Å (cm ³ /g)	0.35	0,44	0.40
V Hg > 1000 Å (cm ³ /g)	0.26	0,30	0.28

Exemple 5: Comparaison des performances en hydroconversion de résidu en lit bouillonnant.

10

Les performances des catalyseurs A (selon l'invention), B (comparatif) et C (selon l'invention) ont été comparées au cours d'un test pilote dans une unité pilote comportant un réacteur tubulaire équipé d'un dispositif permettant le maintien en ébullition permanent du catalyseur à l'intérieur du réacteur. L'unité pilote mise en

15

œuvre est représentative d'une unité industrielle H-OIL d'hydroconversion de résidus

en lit bouillonnant décrite dans de nombreux brevets, par exemple US 4521295 et US 4495060.

On charge le réacteur du pilote avec 1 litre de catalyseur.

- 5 La mise en huile de l'unité est réalisée en utilisant un Gasoil issu de distillation sous vide, ou DSV, dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5

Charge	DSV	RSV SAFANIYA	RA BOSCAN
Spec. grav.	0,9414	1,0457	1,023
Soufre (% poids)	2,92	5,31	5,5
Azote (ppm pds)	1357	4600	5800
Viscosité (cSt)	13,77	5110	1380
Temp. viscosité (°C)	100	100	100
Viscosité (cSt)	38,64	285	120
Temp. viscosité (°C)	70	150	150
C. Conradson (% poids)		23,95	16.9
Asphalt. C7 (% poids)		14,5	14.0
Ni (ppm pds)	<2	52	125
V (ppm pds)	3,3	166	1290
D1160 : PI °C	361	496	224
D1160 : 05 % vol. °C	416	536	335
D1160 : 10 % vol. °C	431	558	402
D1160 : 20 % vol. °C	452		474
D1160 : 30 % vol. °C	467		523
D1160 : 40 % vol. °C	479		566
D1160 : 50 % vol. °C	493		
D1160 : 60 % vol. °C	507		
D1160 : 70 % vol. °C	522		
D1160 : 80 % vol. °C	542		
D1160 : 90 % vol. °C	568		
D1160 : 95 % vol. °C	589		
D1160 : PF °C	598	558	566

La température est augmentée jusqu'à 343°C puis la charge de test, un résidu de distillation sous vide de type Safaniya (RSV), est injectée. La température de réaction est ensuite élevée à 410°C. Le débit d'hydrogène est de 600 l/l, la vitesse spatiale est de 0.3 l/l/h.

- 5 Les conditions de l'essai sont fixées en isotherme, ce qui permet de mesurer la désactivation du catalyseur par la comparaison directe des performances à différents âges. Les âges sont exprimés ici en barils de charge / livre de catalyseur (bbl/lb) ce qui représente la quantité cumulée de charge passée sur le catalyseur rapportée au poids de catalyseur chargé.
- 10 Les performances en conversion, HDM sont définies de la façon suivante :

$$\text{Conversion (\%pds)} = \left(\frac{(\% \text{pds de } 550^\circ\text{C})_{\text{charge}} - (\% \text{pds } 550^\circ\text{C})_{\text{recette}}}{(\% \text{pds } 550^\circ\text{C})_{\text{charge}}} \right) * 100$$

15
$$\text{HDM (\% pds)} = \left(\frac{(\text{ppm pds Ni+V})_{\text{charge}} - (\text{ppm pds Ni+V})_{\text{recette}}}{(\text{ppm pds Ni+V})_{\text{charge}}} \right) * 100$$

- On procède ensuite au changement de charge par passage sur résidu atmosphérique Boscan. Cette charge permet d'évaluer la rétention en métaux du catalyseur. La conduite du test vise à maintenir un taux d'HDM compris entre 80 et 60 %. Pour cela, on maintient la température réactionnelle à 410°C. On arrête le test lorsque le taux d'HDM chute en dessous de 60 %. La conversion est maintenue entre 50 et 60 % pds afin d'obtenir une bonne stabilité du fuel. Pour évaluer la stabilité des produits formés, une mesure selon la méthode « P value Shell » est effectuée sur la fraction 350°C + de l'effluent récupéré après test.

- 25 Le tableau 6 compare la performance des catalyseurs A, B et C en début de test (1,6 bbl/lb) ainsi qu'en fin de test (4,1 bbl/lb).

Tableau 6

Catalyseur + Age	Conv (%pds)	HDM (% pds)	Rétention en métaux (% pds)	P value Shell
A à 1.6 bbl/lb, RSV Saf	55	72	9.5	1.6
B à 1.6 bbl/lb RSV Saf	54	55	8.1	1.4
C à 1.6 bbl/lb, RSV Saf	54	65	8.7	1.5
A à 4.1 bbl/lb RA Boscan	55	80	120	1.4
B à 4.1 bbl/lb RA Boscan	56	70	100	1.2
C à 4.1 bbl/lb RA Boscan	55	78	115	1.3

Les catalyseurs d'HDM supportés sur agglomérats concassés selon l'invention présentent des propriétés d'HDM initiales améliorées et une stabilité plus grande. Les performances en HDM sont d'autant plus élevées que la taille des agglomérats est faible.

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur comprenant un support à base d'alumine, au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIB et/ou VIII, dont la structure poreuse se compose d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés et formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes vis à vis des autres et par rapport au centre de l'agglomérat, ledit support ayant une forme irrégulière et non sphérique et se présentant majoritairement sous forme de fragments obtenus par concassage de billes d'alumine, et préparé selon un procédé incluant les étapes suivantes:

- a) granulation à partir d'une poudre d'alumine active présentant une structure mal cristallisée et/ou amorphe, de façon à obtenir des agglomérats sous forme de billes;
- b) mûrissement en atmosphère humide entre 60 et 100°C puis séchage desdites billes;
- c) tamisage pour récupérer une fraction desdites billes;
- d) concassage de ladite fraction;
- e) calcination d'une partie au moins de ladite fraction concassée à une température comprise entre 250 et 900°C;
- f) imprégnation acide et traitement hydrothermal à une température comprise entre 80 et 250°C;
- g) séchage puis calcination à une température comprise entre 500 et 1100°C.

2. Catalyseur selon la revendication 1 pour lequel l'étape a) de granulation met en œuvre au moins un agent porogène.

3. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes comprenant au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIB.

4. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes comprenant au moins un métal catalytique ou un composé de métal catalytique du groupe VIII (colonnes 8, 9 et 10 de la nouvelle notation de la table périodique des éléments).

5. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes contenant en outre au moins un élément dopant choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et les halogènes.

6. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, dont le support sous forme de fragments présente une taille telle que le diamètre de la sphère circonscrite à au moins 80% desdits fragments est compris entre 0,05 et 3 mm.
7. Catalyseur selon la revendication 6, dans lequel le diamètre de la sphère circonscrite est compris entre 0,3 et 1,5 mm.
8. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel la teneur en métal du groupe VIB, exprimée en % poids d'oxyde par rapport au poids du catalyseur final, est comprise entre 1 et 20% et dans lequel la teneur en métal du groupe VIII, exprimée en % poids d'oxyde par rapport au poids du catalyseur final, est comprise entre 0 et 10%.
9. Catalyseur selon la revendications 8 dans lequel le métal du groupe VIB est le molybdène et le métal du groupe VIII est le nickel.
10. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel la teneur en métal non noble du groupe VIII est comprise entre 1 et 4% poids.
11. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'élément dopant est le phosphore et la teneur en phosphore, exprimée en % poids d'oxyde par rapport au poids de catalyseur final, est comprise entre 0,3 et 10%.
12. Catalyseur selon la revendication 11 dans lequel la teneur en phosphore est comprise entre 1,2 et 4% poids.
13. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes contenant en outre au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et les halogènes à des teneurs, exprimées en % poids d'oxyde par rapport au poids du catalyseur final, sont inférieures à 6% pour le bore, à 5% pour les halogènes et comprise entre 0,1 et 10% pour le silicium.
14. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel la distribution poreuse, déterminée par la technique de porosimétrie Hg, est caractérisée comme suit:
 - % du volume poreux total en pores de diamètre moyen inférieur à 100 Å: entre 0 et 10
 - % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000 Å: entre 40 et 90

- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 1000 et 5000 Å: entre 5 et 60
- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000 Å: entre 5 et 50
- % du volume poreux total en pores de diamètre moyen supérieur à 10000 Å: entre 5 et 20

15. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel la densité de remplissage tassé est comprise entre 0,35 et 0,80 g/cm³ et le volume poreux total déterminé par porosimétrie au mercure est compris entre 0,4 et 1,8 g/cm³.

16. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel le diamètre des pores à V_{Hg}/2 est compris entre 300 et 700 Å.

17. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, pour lequel dans l'étape a) de granulation, l' alumine active est humectée à l'aide d'une solution aqueuse puis agglomérée dans un granulater.

18. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, pour lequel dans l'étape f) la fraction concassée est imprégnée par une solution aqueuse comprenant au moins un acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine du support et au moins un composé, distinct dudit acide, apportant un anion capable de se combiner avec les ions aluminium en solution.

19. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dont le support obtenu à l'issue de l'étape g) est imprégné avec au moins une solution d'au moins un métal catalytique et éventuellement au moins un dopant..

20. Catalyseur selon la revendication 19, pour lequel après l'imprégnation du support, on laisse reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C, on sèche le solide humide obtenu à une température comprise entre 60 et 150°C et on calcine le solide obtenu après séchage à une température comprise entre 150 et 800°C.

21. Procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydroconversion en lit bouillonnant avec un catalyseur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit catalyseur est mis en œuvre à une température comprise entre 320 et 470°C, sous une pression partielle d'hydrogène d'environ 3 MPa à environ 30 MPa, à une vitesse spatiale d'environ 0,1 à 10

volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et avec un rapport hydrogène gazeux sur charge liquide d'hydrocarbures compris entre 100 et 3000 normaux mètres cubes par mètre cube.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel ledit catalyseur est utilisé en partie sous forme de fragments et en partie sous forme de billes ou sous forme d'extrudés cylindriques.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 673906
FR 0513166

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 534 828 A (PRO CATALYSE STE FSE PRODUITS CA) 27 avril 1984 (1984-04-27) * page 1, ligne 23 - page 2, ligne 8 * * page 2, ligne 27 - page 3, ligne 11 * * page 4, ligne 5 - page 6, ligne 32 * * revendications *	1-22	B01J21/04 B01J23/24 B01J23/755 B01J23/883 C10G45/08 C10G47/12 B01J35/10
Y	FR 2 528 721 A (PRO CATALYSE STE FSE PROD CATALY) 23 décembre 1983 (1983-12-23) * le document en entier * * page 11, ligne 22 - ligne 23 * * page 20, ligne 12 - ligne 19 * * page 25, ligne 21 - ligne 24 * * exemples *	1-22	B01J27/132 B01J27/188
D,Y	& US 4 552 650 A (TOULHOAT ET AL) 12 novembre 1985 (1985-11-12)	1-22	
A	US 6 006 308 A (MATSUNAMI ET AL) 21 décembre 1999 (1999-12-21) * page 2, ligne 25 - ligne 43 * * colonne 5, ligne 38 - ligne 64 * Le passage cité de la colonne 5 n'est pas décrit dans la demande française correspondante	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C10G
A	& FR 2 496 631 A (RHONE POULENC INDUSTRIES) 25 juin 1982 (1982-06-25)	1-22	
D,A	FR 2 538 813 A (INSTITUT FRANCAIS PETROLE) 6 juillet 1984 (1984-07-06) * le document en entier *	1-22	
A	FR 2 538 814 A (INSTITUT FRANCAIS PETROLE) 6 juillet 1984 (1984-07-06) * le document en entier *	1-22	
A	FR 2 867 988 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 30 septembre 2005 (2005-09-30) * le document en entier *	1-22	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juillet 2006		Gosselin, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0513166 FA 673906**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-07-2006

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2534828	A	27-04-1984	DE	3338352 A1	26-04-1984
			IT	1169847 B	03-06-1987
			JP	59098736 A	07-06-1984
			US	4510255 A	09-04-1985
			US	4584093 A	22-04-1986

FR 2528721	A	23-12-1983	CA	1191829 A1	13-08-1985
			DE	3363265 D1	05-06-1986
			EP	0098764 A1	18-01-1984
			JP	1794834 C	28-10-1993
			JP	4071579 B	16-11-1992
			JP	59006946 A	14-01-1984
			MX	168247 B	13-05-1993
			US	4499203 A	12-02-1985
			US	4552650 A	12-11-1985
			ZA	8304429 A	28-03-1984

US 4552650	A	12-11-1985	CA	1191829 A1	13-08-1985
			DE	3363265 D1	05-06-1986
			EP	0098764 A1	18-01-1984
			FR	2528721 A1	23-12-1983
			JP	1794834 C	28-10-1993
			JP	4071579 B	16-11-1992
			JP	59006946 A	14-01-1984
			MX	168247 B	13-05-1993
			US	4499203 A	12-02-1985
			ZA	8304429 A	28-03-1984

US 6006308	A	21-12-1999	JP	3674227 B2	20-07-2005
			JP	10254648 A	25-09-1998

FR 2496631	A	25-06-1982	BR	8108329 A	05-10-1982
			CA	1153353 A1	06-09-1983
			DE	3169756 D1	09-05-1985
			EP	0055164 A1	30-06-1982
			ES	8304035 A1	16-05-1983
			JP	1595060 C	27-12-1990
			JP	2020567 B	09-05-1990
			JP	57123821 A	02-08-1982
			MX	161570 A	06-11-1990

FR 2538813	A	06-07-1984	CA	1226844 A1	15-09-1987
			DE	3365487 D1	25-09-1986
			EP	0113297 A1	11-07-1984
			JP	2047972 C	25-04-1996
			JP	7065055 B	12-07-1995

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0513166 FA 673906**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-07-2006

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2538813	A		JP 60023484 A	06-02-1985
			MX 167517 B	25-03-1993
			US 4498972 A	12-02-1985
			ZA 8400009 A	28-08-1985

FR 2538814	A	06-07-1984	CA 1226843 A1	15-09-1987
			DE 3375154 D1	11-02-1988
			EP 0113284 A1	11-07-1984
			JP 2095312 C	02-10-1996
			JP 7088513 B	27-09-1995
			JP 59166590 A	19-09-1984
			MX 172212 B	07-12-1993
			US 4510042 A	09-04-1985
ZA 8400008 A	28-08-1985			

FR 2867988	A	30-09-2005	CA 2500755 A1	23-09-2005
			EP 1579909 A1	28-09-2005
			JP 2005270977 A	06-10-2005
			US 2005211603 A1	29-09-2005
