

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 556 363**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national : **83 19717**

⑤① Int Cl⁴ : C 10 G 49/02; B 01 J 37/02 // C 10 G 1/06;
C 10 M 175/02.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②② Date de dépôt : 9 décembre 1983.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 14 juin 1985.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *SOCIETE FRANÇAISE DES PRODUITS
POUR CATALYSE PRO-CATALYSE. — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Jacques Caillod, Yves Jacquin et Hervé
Toulhoat.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ Procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'hy-
drocarbures en présence d'un catalyseur renfermant un sup-
port constitué en majeure partie d'alumine et une phase active,
le support d'alumine mis en œuvre pour la fabrication du
catalyseur étant obtenu par mélange d'un liant d'alumine et
d'une charge à base d'alumine.

Une partie au moins de la phase active ou de son précur-
seur est introduite au cours de la fabrication du support de
telle façon que cette partie de phase active se trouve dans le
liant ou dans la charge avant le ou au cours du mélange de la
charge et du liant.

FR 2 556 363 - A1

La présente invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur à base d'alumine qui renferme une phase active contenant généralement, d'une part au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique et d'autre part au moins un métal additionnel utilisé à titre de promoteur.

Généralement, dans l'art antérieur, le catalyseur est préparé en deux stades :

- a) on prépare ou on achète un support,
- 10 b) on dépose ensuite sur le support une phase activante renfermant généralement (α) au moins un métal appartenant le plus souvent au groupe VIII de la classification périodique des éléments et présent dans la majeure partie des cas dans le catalyseur sous forme métallique ou sous forme, par exemple, d'un oxyde ou d'un sulfure et (β) éventuellement au moins un métal dit additionnel (ou promoteur) appartenant à l'un ou l'autre groupe de la classification périodique des éléments et généralement présent dans le catalyseur sous forme d'un oxyde ou d'un sulfure, par exemple.

- 20 Selon l'art antérieur, on peut utiliser plusieurs méthodes pour ajouter la phase active du catalyseur dans le support :
- d'une façon générale on peut incorporer dans le support chaque métal individuellement ou tous les métaux ensemble, par toute méthode adéquate à savoir par coprécipitation ou cogélation avec le support poreux ou

échange ionique avec le support gélifié ou encore imprégnation du support, soit avant soit après le séchage et la calcination de ce support.

- 5 La présente invention met en oeuvre un catalyseur dont le support est préparé à partir d'une composition aqueuse d'alumine, ce support comportant un liant qui constitue essentiellement la partie dispersée et une charge qui constitue essentiellement la partie non dispersée de la composition. De préférence, il convient que le taux de dispersion
10 dans l'eau de la composition, résultant du mélange du liant et de la charge, soit compris entre environ 10 et 60%, et pour certaines applications des catalyseurs, il peut convenir qu'en outre, la granulométrie de la partie non dispersée de la composition soit telle que le diamètre moyen des particules d'alumine qui la constituent est compris entre 1 et
15 15 microns, au moins 70% de ces particules ayant un diamètre compris entre la moitié du diamètre moyen et le double du diamètre moyen.

Le taux de dispersion est représenté par la proportion d'alumine qui reste en suspension colloïdale totale après que la composition ait été
20 soumise à une centrifugation. On peut mesurer ce taux de dispersion de la façon suivante : la composition aqueuse d'alumine est diluée de façon à obtenir une concentration en alumine totale égale à 100g/l ; 100cm³ de cette solution sont soumises à une agitation violente pendant 10 minutes ; la solution est ensuite centrifugée pendant 10 minutes à
25 la vitesse de 3000 tours par minute ; on sépare la partie décantée de la partie non décantée constituée par une suspension colloïdale d'alumine ; on calcine et on pèse la partie décantée, le taux de dispersion est exprimé comme étant le rapport entre la quantité totale initiale d'alumine de la composition moins la quantité d'alumine décantée sur la
30 quantité totale initiale d'alumine de la composition.

Dans le cadre de la présente invention, le taux de dispersion dans l'eau de la composition aqueuse d'alumine, est de préférence compris entre 10 et 100% et plus particulièrement entre 15 et 40%, la granulométrie de la partie non dispersée de la composition est telle que, de
35 préférence, le diamètre moyen des particules d'alumine qui la constituent est compris entre 1 et 15 microns.

La partie non dispersée de la composition est essentiellement constituée par la charge ; une partie mineure de celle-ci peut provenir du liant.

- 5 La proportion en poids du liant dans la composition est de préférence comprise entre 10 et 60% et plus particulièrement entre 15 et 40%. Il en résulte que la proportion en poids de la charge dans la composition est alors comprise entre 40 et 90% et plus particulièrement entre 60 et 85%.

10

Dans le cadre de la présente invention, le liant d'alumine est constitué essentiellement d'une partie d'alumine dispersée et éventuellement d'une partie mineure d'alumine non dispersée, la partie dispersée représentant de préférence au moins 70 % en poids du liant.

15

Dans la suite de cette description, on appellera liant la partie dispersée (même si tout le liant n'est pas dispersé) et charge la partie non dispersée (même si une partie de la charge, inférieure à 10 % en poids de la charge est à l'état dispersé).

20

L'invention concerne un procédé d'hydrotraitement en présence d'un catalyseur renfermant

(a) un support constitué en majeure partie d'alumine et (b) une phase active, le support d'alumine mis en oeuvre pour la fabrication du catalyseur étant obtenu par mélange, mise en forme, séchage et calcination

25

d'un liant d'alumine et d'une charge d'alumine, la fabrication du catalyseur étant caractérisée en ce que une partie au moins de la phase active a été introduite au cours de la fabrication du support de telle façon que cette phase active se trouve en majeure partie dans le liant ou en majeure partie dans la charge ou à la fois dans la charge et dans

30

le liant avec le ou au cours du mélange de la charge et

du liant. Une méthode consiste par exemple à introduire une partie au moins de la phase active, en majeure partie dans le liant ou en majeure partie dans la charge avant le mélange de la charge et du liant. Une autre méthode consiste, par exemple, à introduire une partie au moins

35

de la phase active en majeure partie dans le liant ou en majeure partie dans la charge, au cours du mélange du liant et de la charge.

Selon une variante du procédé, la charge d'alumine (en vue d'améliorer sa stabilité thermique) peut être au moins partiellement remplacée par un oxyde choisi dans le groupe constitué par les oxydes de magnésium, calcium, strontium, baryum, scandium, yttrium, les lanthanides, gallium, 5 indium, thallium, bore, silicium, titane, zirconium, hafnium, thorium, germanium, étain, plomb, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène, rhénium, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc et bismuth.

L'invention concerne divers hydrotraitements de produits pétroliers, 10 comme par exemple l'hydrodésulfuration, l'hydrodémétallation, l'hydrodénitification etc...

Dans l'invention, le liant d'alumine se présente sous forme de poudre.

15 Le liant d'alumine mis en oeuvre doit être gélifiable ou coagulable par effet thermique ou chimique.

La gélification ou coagulation par effet thermique est bien connue de l'homme de l'art et peut être obtenue par évaporation de l'eau 20 de la suspension ou de la dispersion aqueuse d'alumine formant le liant. La gélification ou coagulation par effet chimique est également bien connue de l'homme de l'art et peut être obtenue par augmentation du pH de la suspension ou de la dispersion aqueuse d'alumine formant le liant à une valeur supérieure à 9 qui correspond 25 au point isoélectrique de l'alumine.

Les liants d'alumine que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention sont notamment les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines qui sont composées de particules ayant des dimensions dans le domaine colloïdal c'est-à-dire, inférieures à 2000 Å 30 environ ($2000 \times 10^{-10} \text{ m}$).

Les dispersions ou suspensions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines peuvent être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'homme de

l'art par peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée de ces produits. Les boehmites fines ou ultra-fines mises en oeuvre selon la présente invention peuvent notamment avoir été obtenues selon le procédé décrit dans les brevets français n° 1 262 182 et 1 381 282 ou dans la demande
5 de brevet européen n° 15 196.

Le brevet français n° 1 262 182 décrit notamment un procédé de fabrication de boehmite fine ou ultra-fine par chauffage d'une dispersion aqueuse d'alumine en présence d'un radical d'acide monovalent, la dis-
10 persion aqueuse d'alumine ayant été obtenue à partir de chlorure basique d'aluminium, de nitrate d'aluminium, d'hydroxyde d'aluminium, de gel d'alumine ou de solutions colloïdales. Ce produit commercialisé par la société Du Pont de Nemours sous la marque Baymal, représente une boehmite fine ou ultra-fine fibrillaire dont la surface spécifique
15 est généralement comprise entre 250 et 350 m²/g.

Le brevet français n° 1 381 282, décrit notamment un procédé de fabrication de boehmite fine ou ultra-fine consistant à faire évoluer à une température comprise entre 60 et 150°C une suspension ou un gâteau de
20 gel d'alumine hydratée amorphe contenant jusqu'à 35% en poids d'alumine comptée en Al₂O₃, et par rapport à cette alumine comptée en molécules d'Al₂O₃, une quantité d'ions acides monovalents variant de 0,05 à 0,5, pendant un temps de 15 heures à 10 jours ; le gâteau ayant été obtenu par essorage, lavage et filtration de gel d'alumine précipité
25 en contenu à un pH compris entre 8 et 9 à partir d'une solution d'aluminate de soude et d'acide nitrique. La surface spécifique de ces produits varie généralement entre 200 et 600 m²/g.

La demande de brevet européen n° 15 196 décrit notamment un procédé de
30 fabrication de boehmite au moins partiellement sous forme de boehmite ultra-fine par traitement dans un milieu aqueux ayant un pH inférieur à 9 d'une poudre d'alumine active obtenue par déshydratation rapide d'hydrargillite dans un courant de gaz chauds.

On peut également mettre en oeuvre comme liant d'alumine, les suspensions ou dispersions aqueuses obtenues à partir de pseudo-boehmite, de gels d'alumine amorphe, de gels d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydrargillite ultrafine.

5

La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet américain n° 3 360 670 par réaction d'une solution d'un aluminat~~e~~e alcalin avec une solution d'un acide minéral. Elle peut également avoir été préparée tel que décrit dans le brevet français n° 1 357 830 par précipitation à pH 9, à une température faiblement supérieure à l'ambiante à partir de réactifs de concentrations telles que l'on obtient environ 50 g/l d'alumine dans la dispersion.

15 Les gels d'alumine amorphe peuvent notamment avoir été préparés selon les procédés décrits dans l'article "Alcoa Paper n° 19 (1972) - pages 9 à 12" et notamment par réaction d'aluminate et d'acide, ou d'un sel d'aluminium et d'une base ou d'un aluminate et d'un sel d'aluminium ou par hydrolyse de sels basiques d'aluminium, ou d'alcoolate d'aluminium obtenu par réaction entre de l'aluminium et un alcool.

20

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux qui sont préparés selon les brevets américains n° 3 268 295 et 3 245 919.

25 L'hydrargillite ultra-fine peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet français n° 1 373 808, par évolution à une température comprise entre la température ambiante et 60°C de gels d'alumine sous forme de gâteau et contenant par rapport à l'alumine comptée en molécules d'Al₂O₃, 0,10 ions acides monovalents.

30 Selon une variante du procédé de l'invention, le liant d'alumine peut être au moins partiellement remplacé par une suspension ou une dispersion de silice présentant les mêmes caractéristiques que le liant d'alumine.

Dans la présente invention, la charge d'alumine est constituée essentiellement d'une partie d'alumine non dispersable et éventuellement d'une partie mineure d'alumine dispersable qui est dispersée dans la composition, la partie non dispersable représentant au moins 90% en poids de la charge. Il peut être préférable que la granulométrie de la partie non dispersée de la composition, qui est donc essentiellement constituée par la charge, soit telle que le diamètre moyen des particules d'alumine qui la constituent, est compris entre 1 et 15 microns.

La charge d'alumine mise en oeuvre peut être tout composé d'alumine présentant les caractéristiques qui ont été exposées ci-dessus. On peut en particulier, utiliser des composés hydratés d'alumine tels que : l'hydrargillite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut également mettre en oeuvre les formes déshydratées ou partiellement déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe constitué par rho, chi, eta, gamma, kappa, theta, delta, alpha.

En particulier, on pourra notamment utiliser des charges d'alumine obtenues selon l'un des procédés suivants, après éventuellement broyage et tamisage des particules :

-On précipite une solution aqueuse d'un sel d'aluminium par une solution d'un aluminate alcalin, on atomise le précipité obtenu puis on le remet en suspension dans une solution aqueuse ayant un pH compris entre 4,5 et 7, on atomise et on sèche la bouillie d'alumine obtenue, puis on lave, sèche et calcine le produit. (Procédé décrit dans le brevet US 3 520 654).

-Par précipitation d'un gel d'alumine à un pH compris entre 7,5 et 11, lavage, essorage, remise en suspension, déshydratation rapide du produit dans un courant de gaz chauds à une température d'entrée comprise entre environ 350 et 1000°C puis calcination. (Procédé décrit dans le brevet FR 2 221 405).

- Par précipitation d'un gel d'alumine à un pH compris entre 7 et 10,5, mûrissement du précipité à un pH compris entre 10 et 11, homogénéisation et atomisation à 250-550°C de la bouillie obtenue puis calcination. (Procédé décrit dans le brevet GB 888 772).
- 5
- Par précipitation d'un aluminat alcalin par un acide minéral à une température comprise entre 30 et 75°C, mûrissement dans un second réacteur à 35-70°C à un pH voisin de 7, recyclage de la bouillie obtenue dans le réacteur de mélange, filtration, lavage, séchage du produit par
- 10 atomisation puis calcination. (Procédé décrit dans le brevet US 3 630 670).
- Par déshydratation rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes d'aluminium, et, plus particulièrement, d'hydrargillite dans un courant de gaz
- 15 chauds ; cette déshydratation étant opérée dans n'importe quel appareillage approprié à l'aide d'un courant de gaz chauds, la température d'entrée des gaz dans l'appareillage variant généralement de 400 à 1200°C environ, le temps de contact de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde avec les gaz chauds étant généralement compris entre une fraction
- 20 de seconde et 4-5 secondes ; un tel procédé de préparation de poudre d'alumine active a notamment été décrit dans le brevet français n° 1 108 011.
- Par traitement dans un milieu aqueux ayant un pH inférieur à 9 d'une
- 25 poudre d'alumine active obtenue par déshydratation rapide d'hydrargillite dans un courant de gaz chauds, séchage par atomisation, puis, calcination. (Procédé décrit dans la demande de brevet européen n° 15 196).

Les charges d'alumine obtenues selon les divers procédés, peuvent se

30 classer en deux groupes. Le premier groupe concerne les charges obtenues après séchage et éventuellement calcination qui présentent un certain taux de dispersion.

Ces produits sont utilisables tels quels en tant que charge après éventuellement broyage et tamisage. Le deuxième groupe concerne les charges obtenues après séchage qui présentent un taux de dispersion inférieur à celui des charges du premier groupe. Ces charges nécessitent
5 pour être mises en oeuvre, une étape de calcination à une température supérieure à 300°C, elles sont alors utilisables selon l'invention, après éventuellement broyage et tamisage.

Dans le procédé de l'invention, le liant et/ou la charge d'alumine
10 peut être au moins partiellement remplacé par un oxyde choisi parmi ce groupe constitué par au moins un oxyde de métaux qu'on a appelés ci-dessus métaux promoteurs ou additionnels.

Dans l'art antérieur, on peut opérer le mélange de la charge et du
15 liant sous forme de poudres. Le liant sous forme de poudre étant constitué par les divers produits : boehmite, pseudo-boehmite, bayérite, gels d'alumine amorphe, gels d'hydroxyde d'aluminium, hydrargillite ultra-fine à l'état non peptisé. On met ensuite en contact, le mélange
20 poudreux avec de l'eau ou de l'eau acidulée. Le mélange charge-liant-eau est réalisé de telle façon que le pH de la composition finale est inférieur à 4 dans des proportions telles que le taux de dispersion de la composition finale, est compris entre 10 et 60%.

Selon un autre mode d'emploi, on peut mélanger sous agitation la charge
25 sous forme de poudre et le liant sous forme de suspension ou de dispersion d'alumine dans des proportions telles que le taux de dispersion de la composition soit compris entre 10 et 60% et que le pH de la composition finale soit inférieur à 4.

30 La présente invention concerne donc la mise en oeuvre d'un catalyseur dont la fabrication est caractérisée essentiellement en ce que au moins une partie de la phase active ou de son précurseur est introduite au cours de ou avant la mise en forme du support, c'est-à-dire au cours

ou avant le mélange du liant et de la charge. La phase active comporte généralement au moins un métal du groupe VIII, généralement présent dans le catalyseur sous forme métallique notamment lorsque le catalyseur est un métal noble du groupe du platine, et éventuellement au moins un autre métal utilisé généralement sous forme d'un oxyde ou d'un sulfure comme promoteur de l'activité du premier métal. Une partie au moins de la phase active, comme on l'explique plus précisément ci-dessous pourra être introduite au choix soit dans le liant du support soit dans la charge du support, soit dans la charge et le liant. Si toute la phase active n'est pas introduite au cours de la fabrication du support, le complément de phase active sera introduit ultérieurement sur le support selon les méthodes classiques. D'une façon plus précise, ladite partie au moins de la phase active ou de son précurseur est introduite (α) soit dans la charge
(β) soit dans le liant
(γ) soit encore à la fois dans la charge et dans le liant.

On peut ajouter ladite partie de phase active sensiblement en totalité dans le liant et ajouter la charge ensuite (technique I ci-dessous).

On peut ajouter ladite partie de phase active sensiblement en totalité dans la charge et ajouter le liant ensuite (technique II ci-dessous).

On peut ajouter ladite partie de phase active dans le liant et/ou dans la charge, lors du mélange de la charge et du liant (technique III ci-dessous).

Technique I :

Si l'on ajoute la phase active, en majeure partie dans le liant, on peut procéder comme suit :

- (1) - soit par imprégnation du liant par voie classique (sèche ou humide) à l'aide d'une solution aqueuse acide d'un sel ou composé du métal ou d'au moins un métal de la phase active.

Par exemple, une méthode consiste à imprégner le support au moyen de solutions de composés des métaux, que l'on désire introduire. On utilise soit une solution commune de ces métaux, soit des solutions distinctes pour chaque métal ou chaque groupe de métaux. Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une calcination, par exemple entre environ 400 et 1000°C, de préférence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage d'air.

- 10 Une première méthode de préparation consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution aqueuse de nitrate ou autre composé d'un métal autre qu'un métal du groupe VIII, sécher vers 90 à 150°C et calciner sous air quelques heures à une température comprise entre 400 et 1200°C ; ensuite suivra une deuxième imprégnation au moyen d'une solution renfermant au moins un métal du groupe VIII.

Une autre méthode consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution renfermant à la fois

- 20 α / le ou les métaux de la famille du groupe VIII

- β / le ou les métaux autres que ceux du groupe VIII (par exemple un chlorure, un bromure, un fluorure, un sulfate ou un acétate de métal choisi ou encore tout autre sel du métal choisi soluble dans l'eau).

Une autre méthode encore, consiste à introduire les éléments métalliques en effectuant autant d'imprégnations successives qu'il y a d'éléments métalliques dans le catalyseur ; par exemple, on introduit :

30

- d'abord un métal du groupe VIII au moyen d'une solution le contenant, cette étape étant suivie ou non d'un séchage et d'une calcination,

- puis le ou les autres métaux du groupe VIII (si le catalyseur en comporte plusieurs) au moyen d'une solution le ou les contenant ;
- et enfin, le ou les autres métaux additionnels, cette dernière imprégnation étant suivie de séchage et calcination à une température comprise, par exemple, entre environ 400 et 1200°C.

Il est bien entendu que l'ordre des imprégnations donné ci-dessus n'est pas obligatoire et peut être différent.

10

(2) - soit par cogélification entre la poudre d'alumine constituant le liant et la phase active introduite sous forme de suspension colloïdale.

15

(3) - soit lors de la fabrication du liant par coprécipitation entre un sel d'alumine et un sel de la phase active ; le liant est séché avantageusement à une température inférieure à 300° C.

Technique II :

20

Si l'on ajoute la phase active, en majeure partie dans la charge, on procède comme précédemment par imprégnation ou cogélification ou coprécipitation. Toutefois la charge peut en outre subir une calcination entre 300 et 1000° C environ.

25

Technique III :

Si l'on ajoute la phase active pendant le mélange de la charge et du liant, avec introduction préférentielle de la phase active dans le liant ou dans la charge, on peut opérer

30

- (a) en plusieurs étapes,
- ou (b) en une seule étape.

(a) en plusieurs étapes :

Si l'on désire introduire la phase active préférentiellement dans le liant, la méthode consiste à introduire d'abord le liant en solution aqueuse, puis un sel de la phase active puis la charge saturée au préalable par un sel adéquat de façon à ce que le sel de la phase active ne pénètre pas dans la charge (le sel permettant ainsi d'inhiber la charge peut être, par exemple, un sel volatil tel qu'un nitrate, un chlorure, un sulfate, un sel d'ammonium, une amine, une hydroxylamine, un chlorure d'hydroxylamine, un acétate d'ammonium etc...).

Si l'on désire introduire la phase active préférentiellement dans la charge, la méthode consiste à introduire la charge, puis la ou les sels de la phase active puis le liant inhibé par un sel comme décrit ci-dessus.

(b) en une seule étape :

Pour introduire préférentiellement la phase active dans le liant ou dans la charge, on inhibe soit la charge soit le liant, comme indiqué ci-dessus au moyen d'un sel adéquat, la phase active se fixant ainsi, soit dans le liant si la charge est inhibée, soit dans la charge si le liant est inhibé.

Pour introduire préférentiellement la phase active dans le liant, on peut également utiliser un liant de surface spécifique comprise entre environ 150 et 600 m²/g et une charge de surface spécifique quelconque mais telle que le rapport des surfaces spécifiques du liant et de la charge soit supérieur à 1,5 environ. Dans ce cas, le sel de la phase active se fixe de préférence sur le liant.

Inversement pour introduire préférentiellement la phase active dans la charge, on peut également utiliser une charge de surface spécifique comprise entre environ 100 et 600 m²/g, le liant ayant une surface spécifique telle que le rapport des surfaces spécifiques de la charge et du liant soit supérieur à 1,5 environ.

Si la phase active renferme plusieurs métaux, il est possible d'introduire séparément chacun des métaux dans le liant ou dans la charge par l'une ou l'autre de toutes les méthodes décrites précédemment.

Après introduction, en une ou plusieurs étapes, d'une partie au moins de la phase active, le liant et la charge sont mis en forme par tout moyen convenable et par exemple :

- (a) soit par extrusion,
- (b) soit par une méthode dite du drageoir tournant (ou bol tournant, ou granulation tournant, etc...),
- (c) soit par la méthode dite de la goutte d'huile (ou dégouttage dans l'huile).

5
10 D'une façon générale, on a constaté que l'introduction de la phase active, ou d'une partie de celle-ci, dans la charge conférerait au catalyseur fini des propriétés catalytiques améliorées (sélectivité, rendement) et on a constaté que l'introduction de la phase active, ou d'une partie de celle-ci, dans le liant, conférerait au catalyseur fini une solidité mécanique plus élevée qu'à l'habitude (particulièrement recherchée dans le cas des utilisations en lit mobile) donc une durée de vie plus longue.

15
20 Donc, selon l'invention, le support du catalyseur, à base d'alumine, sur lequel on se propose d'ajouter une phase active constituée par exemple d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (et par exemple du cobalt, du fer, du nickel) est préparé, par exemple et de préférence soit par une méthode d'extrusion, soit par une méthode dite de drageoir ou granulater tournant (ou méthode équivalente telle que bol tournant, etc...), soit encore par la méthode dite de dégouttage dans l'huile, la méthode de fabrication étant caractérisée en ce que une partie au moins de la phase active est ajoutée, soit 25 dans la charge, soit dans le liant, soit à la fois dans la charge et dans le liant.

30 Généralement, la phase active renferme d'une part au moins un métal du groupe VIII et d'autre part au moins un métal promoteur ; on peut alors envisager trois méthodes préférées pour la mise en forme du liant et/ou de la charge et de ladite partie de phase active au cours de la fabrication du support, selon que ladite partie de la phase active est le métal VIII et/ou le métal promoteur.

Dans la suite de cette description, on utilisera les termes "majeure partie de l'oxyde" du promoteur utilisé (ou des oxydes des promoteurs utilisés, s'il y en a plusieurs) ou "majeure partie du métal du groupe VIII (ou des métaux du groupe VIII s'il y en a plusieurs dans le catalyseur). Par "majeure partie" on entend au moins 55%, en poids, de la totalité de l'oxyde, (ou des oxydes, s'il y en a plusieurs) ou 55%, en poids, de la totalité du métal du groupe VIII, sous forme métallique (ou des métaux du groupe VIII s'il y en a plusieurs) présent dans le catalyseur fini, c'est-à-dire, dans le catalyseur prêt à l'emploi.

10

On rappelle que si tout l'oxyde ou les oxydes métalliques promoteurs et/ou si tout le métal ou les métaux du groupe VIII n'ont pas été introduits par la méthode indiquée, cela signifie d'une part que ce ou ces oxydes promoteurs non introduits par la méthode indiquée, sont introduits dans la charge ou ultérieurement (c'est-à-dire après la fabrication du support) et d'autre part que ce ou ces métaux du groupe VIII, non introduits par la méthode indiquée, sont introduits dans la charge ou ultérieurement (c'est-à-dire après la fabrication du support).

15

On envisagera trois cas lorsque le catalyseur renferme d'une part au moins un métal du groupe VIII et d'autre part au moins un métal promoteur :

20

1/ La méthode de mélange support-phase active est obtenue par la méthode de la goutte d'huile. Le métal du groupe VIII peut être introduit dans la charge ou dans le liant. Mais, il est possible également de l'ajouter plus tard (c'est-à-dire, après la préparation du support mélangé à une partie de la phase active, conformément à l'invention) par toute méthode adéquate et conventionnelle, par exemple par imprégnation. Le métal dit promoteur ou additionnel, généralement introduit sous la forme de l'un de ses oxydes, est ajouté soit dans le liant soit dans la charge, soit à la fois dans le liant et dans la charge, soit

25

30

également, quoiqu'en mineure partie, à l'issue de la préparation du mélange support-phase active, par toute méthode adéquate, par exemple par imprégnation.

5 D'une façon préférée, on distingue six méthodes opératoires n° 1 à 6 :

Méthode 1 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans le liant et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans le liant.

10

Méthode 2 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans la charge et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans le liant. A remarquer que le ou les oxydes de métaux promoteurs et le ou les métaux du groupe VIII éventuellement non introduits comme indiqué ci-dessus, sont introduits pour ce qui concerne l'oxyde ou les oxydes de métaux promoteurs, dans le liant ou après la fabrication du support et, pour ce qui concerne le ou les métaux du groupe VIII, dans la charge ou après la fabrication du catalyseur.

15

20

Ce type de remarque fait pour la méthode 1 et pour la méthode 2 est valable pour les autres méthodes 3 à 6 et ne sera donc pas répété dans la suite de cette description, étant ainsi entendu que dans l'éventualité où une mineure portion de ou des oxydes promoteurs ou du ou des métaux du groupe VIII n'est pas introduite conformément à la méthode indiquée, ce ou ces mineures portions sont alors introduites par toute autre voie.

25

Méthode 3 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans le liant et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans la charge.

5

Méthode 4 : La majeure partie de l'oxyde ou des oxydes métalliques promoteurs est introduite dans la charge et une partie au moins, par exemple la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite dans la charge.

10

Méthode 5 : La majeure partie du ou des oxydes promoteurs est introduite dans le liant et le ou les métaux du groupe VIII sont introduits ultérieurement après la fabrication du support, par exemple par imprégnation classique.

15

Méthode 6 : La majeure partie du ou des oxydes promoteurs est introduite dans la charge et le ou les métaux du groupe VIII sont introduits ultérieurement après la fabrication du support, par exemple par imprégnation classique.

20

II/ Le mélange support-phase active est obtenu par une méthode de type drageoir tournant.

Dans ce cas, deux méthodes sont essentiellement retenues pour l'introduction de ladite partie au moins de la phase active dans le support:

Une première méthode consiste à introduire la majeure partie du ou des oxydes de métaux (dits promoteurs) dans le liant. Une deuxième méthode consiste à introduire une partie au moins et par exemple la majeure partie du ou des oxydes de métaux promoteurs dans la charge. Pour ces deux méthodes, la totalité du ou des métaux du groupe VIII est introduite de préférence ultérieurement, après la préparation du support, par exemple par imprégnation.

30

III/ Le mélange support-phase active est obtenu par une méthode de type extrusion.

Plusieurs méthodes sont possibles qui sont les six mêmes méthodes 1 à 5 6 décrites pour la technique de la goutte d'huile (dégouttage dans l'huile).

Pour les utilisations du catalyseur, préparé comme expliqué ci-dessus, dans les réactions d'hydrotraitement, la mise en 10 forme des catalyseurs est effectuée ainsi :
soit par la méthode "goutte d'huile"
soit de préférence par la méthode "drageoir tournant" ou par la méthode "extrusion".

15 En ce qui concerne plus particulièrement la méthode de dégouttage dans l'huile, on peut procéder de préférence de la façon suivante :

20 Selon un premier procédé, des gouttes de liant et de charge sont introduites dans un liquide non miscible à l'eau de telle façon que les gouttes forment des particules sensiblement sphériques, ces particules sont coagulées simultanément et/ou postérieurement à la mise en forme sphéroïdale par un agent gélifiant qui enlève les li- 25 gands stabilisants. Simultanément également est ajoutée au moins une partie de la phase active du catalyseur, soit dans le liant, soit dans la charge, soit à la fois dans la charge et le liant.

Le liquide non miscible à l'eau peut être tel que les 30 gouttes chutent (densité du liquide inférieure à la densité des gouttes) ou montent (densité du liquide supérieure à la densité des gouttes) dans le liquide de traitement ; comme exemple de liquides

non miscibles à l'eau convenant aux fins du procédé de l'invention, on peut citer notamment le pétrole, le kérosène, le dodécylbenzène, le trichloréthylène, le perchloréthylène, les solvants organiques, les hydrocarbures et les huiles minérales en général.

5

L'agent gélifiant qui enlève les ligands stabilisants peut notamment être l'ammoniac, l'ammoniaque, le carbonate d'ammonium, les amines à longue chaîne (notamment celles commercialisées sous la marque Primène), l'hexaméthylène tétramine, l'urée.

10

Les gouttes ainsi traitées sont récupérées de leur milieu de mise en forme et/ou de coagulation.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré,

15 des gouttes du mélange sont introduites dans une colonne contenant une phase supérieure constituée par du pétrole et une phase aqueuse inférieure constituée par une solution d'ammoniaque. La mise en forme s'effectue dans la phase supérieure et la gélification essentiellement dans la phase inférieure. La température du pétrole est généralement
20 voisine de la température ambiante. La solution d'ammoniaque doit avoir son pH maintenu au-dessus d'environ 9. Le temps de séjour des gouttes dans l'ammoniaque est de quelques minutes et généralement inférieur à environ 15 minutes. Dans ces conditions, les billes recueillies sont suffisamment solides et ne sont pas déformées lors
25 des manipulations subséquentes. Deux nouveaux avantages du procédé selon l'invention apparaissent notamment pour cette étape de mise en forme sphéroïdale et de gélification : la mise en forme s'effectue à température ambiante et par ailleurs la gélification s'opère très rapidement, ainsi, il n'est absolument pas nécessaire selon ce procédé d'opérer un vieillissement subséquent des billes dans une solu-
30 tion basique, celles-ci présentant une solidité suffisante, après un court temps de séjour dans la phase ammoniacale.

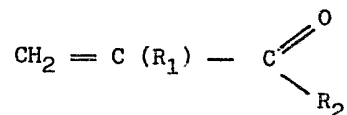
35

Selon un second procédé, des gouttes du mélange sont introduites (mises en suspension) dans un liquide non miscible, susceptible d'enlever l'eau des gouttes. Ce liquide non miscible extrait l'eau

des gouttes et cause la gélification de celles-ci sous forme sphéroïdales, on peut utiliser par exemple le 2-éthyl-1-hexanol ou un alcool aliphatique à longue chaîne commercialisé sous la marque Octylol.

5

Selon un troisième procédé, on mélange le mélange avec au moins un monomère hydrosoluble dont le polymère non réticulé est soluble dans l'eau ou forme un gel, on disperse ensuite le mélange obtenu sous formes de gouttes dans un milieu fluide chaud où se produit une polymérisation substantielle du monomère. Le monomère peut être un composé acrylique de formule générale



15 dans laquelle R_1 est H ou le radical méthyle, R_2 est un radical O R_3 ou N R_3R_4 , où R_3 et R_4 représentent H ou un radical hydrophyle, notamment un radical hydroxyalkyle contenant en particulier de 1 à 2 atomes de carbone ou un radical méthoxyméthyle. Les principales étapes de ce procédé ont notamment été décrites dans les brevets français
20 n° 2 261 056 et 2 261 057.

25

Quel que soit le procédé utilisé, les billes obtenues sont ensuite séparées de leur milieu de gélification puis séchées et calcinées à une température comprise entre environ 550 et 1100° C.

30

Les billes obtenues présentent un volume poreux total compris entre environ 0,30 et 1,7 cm³/g ; leur volume microporeux (constitué par les pores de diamètre inférieur à 0,06 microns), étant compris entre environ 0,5 et 1 cm³/g, leur volume macroporeux (constitué par les pores de diamètre supérieur à 0,06 microns) étant compris entre environ 0,05 et 0,7 cm³/g; le diamètre moyen des macropores étant compris entre 0,1 et 10 microns ; la surface spécifique de ces billes étant comprise entre environ 80 et 350 m²/g (méthode

BET produits séchés à 110° C), leur résistance à la rupture étant supérieure à 1 kg (environ 9,1 Newtons).

En ce qui concerne plus particulièrement la méthode d'ex-
5 trusion ou la méthode du granulateur tournant, la préparation du
catalyseur est effectuée plus particulièrement comme suit :

- 1/ au cours d'une éventuelle première étape, le matériel utilisé
comme support est lavé.
10
- 2/ Au cours d'une deuxième étape, le matériel utilisé comme support
est séché par toute méthode adéquate comme, par exemple à l'étuve,
de façon à obtenir une poudre qui conserve la même structure que
le matériel de départ, et qui après séchage, est caractérisée
15 par une perte au feu de l'ordre de 15 à 40 %, par rapport à 1000° C.
- 3/ Au cours d'une éventuelle troisième étape, le matériel est lavé,
puis séché.
- 20 4/ A ce stade, avant la suite des autres étapes, il est souvent préfé-
rable de calciner au moins partiellement la poudre séchée. Ainsi
on peut soumettre, à une température comprise entre environ 200
et 800°C, 20 à 80 % de la poudre d'alumine et mélanger la poudre
calcinée à la poudre non calcinée. L'avantage est ici de pouvoir
25 conférer à l'aide de produits biphasés une macroporosité dans les
produits que l'on cherche à obtenir. Plus précisément, on cherche
ici, à obtenir, après mélange de la poudre calcinée et de la poudre
non calcinée, une poudre qui se caractérise par des grains possé-
dant un diamètre de particules de l'ordre de 1 à 50 microns et
30 de macroporosité critique à savoir une macroporosité, dans les
pores, de diamètre supérieur à environ 600 Å ($600 \times 10^{-10} \text{m}$).
- 5/ On pratique ensuite la mise en forme de la poudre obtenue,
a) soit par extrusion, b) soit au moyen d'un drageoir tournant

ou d'un moyen équivalent, cette mise en forme étant caractérisée par l'ajout simultané d'une partie au moins de la phase active au niveau du liant (alumine dispersée) ou au niveau de la charge (alumine non dispersée).

5

Si l'on opère par extrusion, on procède de la façon suivante : pendant une durée comprise entre environ cinq minutes et cinq heures, on malaxe la poudre en présence d'eau ou d'eau acidulée, l'eau ou l'eau acidulée renfermant au moins en partie la phase active du catalyseur (c'est-à-dire les oxydes de métaux et/ou les métaux précieux).

10

On utilise une quantité d'eau, ou une quantité d'eau acidulée qui représente en poids 50 % à 89 % par rapport à la masse de la poudre.

15

La pâte obtenue est extrudée par toute méthode adéquate, par exemple sur extrudeuse mono vis ou double vis ou de toute autre conception, au travers d'une filière.

20

Les extrudés obtenus sont séchés à une température généralement inférieure à 350° C, de façon à ce que la perte au feu des solides obtenus soit de l'ordre de 15 à 40 %.

25

C'est à ce stade qu'on introduit éventuellement et conventionnellement la partie de la phase active qui n'a pas encore été mélangée au support et l'on peut terminer par un séchage, par exemple à une température inférieure à 350° C.

30

Éventuellement ensuite, les extrudés sont soumis à un traitement hydrothermique en milieu neutre ou acide ou basique à une température comprise entre 80 et 500° C, en vue de faire évoluer les structures amorphes en structure boehmite ou pseudoboehmite et d'améliorer les propriétés mécaniques.

On procède à la calcination des extrudés obtenus, à une température généralement comprise entre 350 à 1000° C.

L'ordre de ces deux dernières étapes peut être inversé.

5

Si l'on opère par la méthode du granulateur tournant ou similaire (drageoir ou autre : assiette tournante, bol tournant, etc... ("rotary ball")) on procède comme suit : d'une part on fait couler la poudre sur le granulateur et d'autre part, on introduit simultanément sur le granulateur soit en la versant soit en la pulvérisant, une solution aqueuse ou une solution aqueuse acidulée qui renferme au moins en partie la phase active du catalyseur (c'est-à-dire les oxydes de métaux et/ou les métaux précieux). Généralement, on mouille le drageoir ou le granulateur, pendant que la poudre tourne.

10

15 La poudre grossit par collage des particules de poudre qui sont présentes. On enlève les particules selon les méthodes habituelles, par exemple en les éjectant d'un drageoir par centrifugation puis on les sèche et on les calcine comme expliqué plus haut pour la méthode dite d'extrusion (avec introduction éventuelle, comme expliqué

20 ci-dessus, de la partie de la phase active qui n'a pas encore été introduite sur le support).

Un perfectionnement de la méthode consisterait à envoyer sur le granulateur, une partie de la poudre (environ 0 à 40 % de

25 cette poudre) déjà diluée dans la solution aqueuse ou mieux dans la solution aqueuse acidulée. (On peut ainsi diluer une partie de la poudre dans l'acide à l'aide duquel on disperse ladite solution aqueuse acidulée).

Les catalyseurs préparés selon l'invention sont donc utilisables notamment dans les procédés de raffinage et en particulier les procédés d'hydrodésulfuration et/ou les procédés d'hydrotraitement par exemple les procédés de conversion par hydrogénation des huiles de pétroles brutes, des charbons liquéfiés, des fractions d'hydrocarbures lourds, ainsi que des résidus pétroliers. Par résidu pétrolier, on entend non seulement les résidus de distillation du pétrole mais également les huiles de schistes et les fractions extraites des sables bitumineux.

10

La charge utilisée, par exemple, peut être une huile hydrocarbonée quelconque à point d'ébullition élevé, par exemple supérieur à 350° C. La source initiale de l'huile peut être n'importe quel dépôt hydrocarboné d'origine ancienne, y compris, outre le pétrole brut, des matières telles que l'huile de schiste ou de sables huileux, ou les hydrocarbures liquides résultant de la liquéfaction des charbons.

Le pétrole et les fractions pétrolières sont des mélanges très complexes où, à côté des hydrocarbures, se trouvent des composés divers, contenant principalement du soufre, de l'azote, de l'oxygène, ainsi que des métaux. Ces composés sont en quantité et en nature variables suivant la provenance du pétrole brut et les fractions considérées. Ce sont généralement des impuretés nuisibles à la bonne qualité des produits pétroliers, pour des raisons de pollution, de corrosion, d'odeur, de stabilité. Parmi les nombreuses méthodes préconisées pour leur élimination, ce sont les traitements catalyti-

20
25

ques en présence d'hydrogène qui sont les plus répandues.

Cette technique présente l'avantage de permettre l'obtention, au départ de pétroles bruts et des résidus à haute teneur
5 en impuretés, de produits de bonne qualité.

Les difficultés de traitement de ces charges sont principalement liées à la présence d'asphaltènes et de métaux qui, dans des conditions insuffisamment contrôlées, conduisent à la désactivation
10 des catalyseurs.

Les agents métalliques de contamination peuvent exister à l'état d'oxydes ou de sulfures; habituellement cependant, ils se trouvent sous la forme de composés organométalliques tels que
15 les porphyrines et leurs dérivés. Les métaux les plus courants sont le vanadium et le nickel.

Les charges d'hydrocarbures traitées selon l'invention sont des hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures liquides contenant
20 des éléments polluants qui peuvent être de nature très diverse. Dans une application particulièrement intéressante, on peut traiter des charges relativement lourdes comme par exemple des bruts ou des résidus de distillation contenant des impuretés telles que des composés du soufre et/ou de l'azote, des asphaltes, des composés
25 organométalliques ou métalliques. Les réactions mises en oeuvre sont celles portant sur des charges lourdes de ce type, notamment la désulfuration, la dénitrification, l'hydrocraquage, l'hydrogénation et la démétallisation.

Un autre type de réaction est "l'hydrogénation" ou le traitement à l'hydrogène de charbon de schistes bitumineux dissous ou dispersés dans un solvant hydrocarboné circulant.

5 Un autre type est le traitement à l'hydrogène d'huiles usagées pour en éliminer les additifs et les particules organométalliques et améliorer par l'hydrogénation la qualité lubrifiante et la stabilité à l'oxydation et à la température.

10 Les conditions des réactions décrites ci-dessus sont habituellement une température de 270 à 475° C, une pression de 20 à 300 bars et une vitesse horaire de circulation de la charge ou du solvant liquide, de 0,1 à 15 volume de catalyseur, sans que ces valeurs soient limitatives, et dépendent de la nature de la
15 charge ou du degré de sévérité demandée dans les traitements à effectuer.

Les catalyseurs sont ceux de type connu, déjà utilisés pour des réactions analogues, notamment les composés de métaux des
20 groupes VI et/ou VIII, utilisés tels quels ou disposés sur des supports d'alumine. Comme exemples de composés de métaux, on citera les oxydes et de préférence les sulfures de molybdène, de tungstène, de nickel, de cobalt et/ou de fer, etc... On opère en lit fixe, ou mobile ou expansé, par exemple en lit bouillonnant.

Généralement, dans l'art antérieur, pour préparer un catalyseur à base d'alumine, d'un métal du groupe VIII et d'un métal promoteur, on part d'un support consistant en une alumine de transition se présentant par exemple sous forme de billes, extrudés, concassés, 5 pastilles etc... avec une surface spécifique comprise entre 100 et 500 m²/g et un volume poreux totale compris entre 0,2 et 0,9 cm³/g. Cette alumine est alors imprégnée au moyen d'une solution d'un sel soluble par exemple de nickel ou de cobalt choisi généralement parmi les nitrates, chlorures, formiates etc ... de manière à avoir sur 10 le support ainsi imprégné de 1 à 10 % en poids de nickel ou de cobalt calculé sous forme d'oxyde. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché puis calciné en présence d'air, par exemple sous une atmosphère d'air ou sous un courant de celui-ci, à une température comprise avantageusement entre 300 et 850° C par exemple pendant une durée de 0,5 à 6 15 heures. Après refroidissement on incorpore de toute manière convenable, par exemple par imprégnation, malaxage ou coprécipitation, un composé, par exemple un sel, de métal du groupe VI A tel que par exemple un molybdate ou un tungstate d'ammonium. Le pourcentage pondéral total des oxydes de métaux déposés, (NiO ou CoO, MoO₃ ou WO₃) est de préférence 20 compris entre 5 et 30 %. Les proportions relatives des oxydes des métaux des groupes VI et VIII peuvent être par exemple les suivantes : pour les oxydes de métaux du groupe VIII entre 10 et 50 % en poids, pour les oxydes de métaux du groupe VI A entre 50 et 90 % en poids. Le catalyseur ainsi obtenu est ensuite séché puis calciné 25 à une température comprise par exemple entre 400 et 600° C.

Un certain nombre de techniques décrivent également l'introduction du molybdène et/ou du tungstène lors de la première étape de calcination à 300 - 550° C. La seconde étape ensuite consiste 30 à introduire le nickel et/ou le cobalt, la température finale étant 400 - 600° C.

Pour être utilisé dans l'hydrogénation, le catalyseur peut avantageusement encore subir une présulfuration qui se fait généralement in situ. Ce prétraitement peut se faire en utilisant un courant gazeux contenant à côté de l'hydrogène, et/ou un gaz inerte tel que par exemple de l'azote ou du méthane, de 1 à 10 % en volume d'hydrogène sulfuré, à une température comprise entre 200° C et 500° C pendant une durée suffisante pour transformer la majeure partie au moins des oxydes des métaux du groupe VIII et du groupe VI A en sulfures correspondant c'est-à-dire par exemple NiO et CoO en Ni₃S₂ et Co₉S₈ et MoO₃ et WO₃ en MoS₂ et WS₂.

Le catalyseur fini aura une surface spécifique généralement inférieure à celle de l'alumine de départ.

15 EXEMPLE 1

On prépare plusieurs catalyseurs à base d'alumine renfermant du cobalt et du molybdène en vue de tester ensuite leur aptitude à être utilisés dans des réactions d'hydrogénation.

20

Sept catalyseurs (renfermant 3 % en poids d'oxyde de cobalt et 14 % en poids d'oxyde de molybdène) sont préparés suivant les méthodes suivantes :

25 Catalyseur A : (non conforme à l'invention)

A un support d'alumine de transition d'une surface spécifique (BET) égale à 250 m²/g et d'un volume poreux total de 0,6 cm³/g, on incorpore 3 % en poids d'oxyde de cobalt par imprégnation à partir d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt. Le catalyseur est alors séché puis calciné à 500° C pendant 2 heures. On incorpore ensuite, 14 % en poids d'oxyde de molybdène par imprégnation à partir d'une solution de paramolybdate d'ammonium. Le catalyseur est ensuite séché et calciné à 500° C.

Catalyseur B : (non conforme à l'invention)

On prépare un sol de boehmite ultra-fine de la façon suivante :

5

On procède à la fabrication d'un gâteau de gel d'alumine par précipitation en continu, d'une solution d'aluminate de sodium, présentant un rapport pondéral $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$ d'environ 1,08 et une concentration de 100 g/l exprimée en Al_2O_3 par une solution d'acide nitrique de concentration telle que la suspension titre environ 50 g/l d'alumine comptée en Al_2O_3 et que le rapport compté moléculairement $\text{NO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit de 0,16. Le pH de précipitation se situe alors aux environs de 9, on essore, on filtre et on lave le gâteau de gel ainsi préparé. On traite à 115° C pendant 24 heures ce gâteau dans un autoclave agité. Le produit obtenu se présente sous forme de pâte contenant 12 % d'alumine comptée en Al_2O_3 .

La surface spécifique, mesurée par la méthode BET, de ce produit séché à l'étuve à 110° C, est environ de 300 m²/g, la surface géométrique de ce produit mesurée après séchage obtenu par dispersion dans l'isopropanol, distillation azéotropique puis évaporation de l'isopropanol est d'environ 550 m²/g. La photographie de ce produit obtenue au microscope électronique montre qu'il est constitué de boehmite ultra-fine entièrement fibrillaire composée de monocristaux en forme de lattes longues et très étroites s'associant souvent en faisceaux, les monocristaux ayant une dimension longitudinale qui atteint environ 500 à 1000 Å ; ($5 \cdot 10^{-8}$ à 10^{-7} m) ; suivant les deux autres directions, si l'on assimile les monocristaux à des cylindres, on peut déduire de la surface spécifique mesurée par la méthode BET que ces monocristaux ont un diamètre moyen de 55 Å. (55×10^{-10} m). Le diagramme Debye-Sherrer de ce produit présente des réflexions (hkl) absentes, un halo (012) et une réflexion nette (200).

Le sol ainsi obtenu, et qui constitue le liant, est mis en contact avec une quantité d'eau acidulée choisie de façon à ce que le pH de la composition finale soit inférieure à 4 et de façon à ce que le taux de dispersion de la composition soit de 30 %. Le liant est mélangé avec une charge d'alumine γ se présentant sous forme de poudre. On choisit des quantités de liant et de charge telles que le support ainsi obtenu renferme, en poids, 30 % de liant et 70 % de charge. Le mélange charge-liant est effectué comme suit :

10 On forme des gouttes du mélange de l'alumine dispersée (liant) et de l'alumine non dispersée (charge) par l'intermédiaire de tubes calibrés présentant un diamètre intérieur d'environ 2,5 mm. Les gouttes tombent dans une colonne de 600 mm de diamètre contenant une couche de pétrole d'environ 6 centimètres flottant sur une solution ammoniacale de concentration d'environ 20 g/l. Le temps de séjour des particules dans la solution ammoniacale est d'environ 2 minutes. Les gouttes s'arrondissent dans le pétrole et gélifient dans la solution ammoniacale. Les billes recueillies sont très rigides et subissent sans déformation les opérations de transvasement, elles sont ensuite séchées et calcinées à 950° C pendant 1 heure. Elles présentent un diamètre d'environ 2 à 4 mm.

25 Sur le support ainsi préparé, par la technique de la goutte d'huile, on ajoute du cobalt et du molybdène selon les techniques indiquées pour le catalyseur A de façon à obtenir les mêmes teneurs en métaux que dans ce catalyseur A.

Catalyseur C : (conforme à l'invention)

30 On répète la fabrication du catalyseur B mais en ajoutant la solution de paramolybdate d'ammonium au début puis au cours de la méthode de la goutte d'huile, cette solution étant introduite dans le liant (boehmite dispersée). Le cobalt est introduit ultérieurement comme pour le catalyseur B.

Catalyseur D : (non conforme à l'invention)

On prépare un sol de boehmite ultra-fine, selon la technique utilisée pour le catalyseur B. Le mélange du liant (boehmite dispersée) et de la charge (boehmite non dispersée) est extrudé après sa mise en pâte avec de l'eau et de l'acide nitrique : on prépare ainsi une pâte homogène après mélange pendant 3 heures d'une part de 500 grammes d'alumine et d'autre part d'une solution qui contient 250 cm³ d'eau distillée et 20 cm³ d'acide nitrique 0,001 M.

10

La pâte est extrudée à travers une filière de 1,5 mm sur une extrudeuse type à piston.

Les extrudés sont séchés à 300° C de façon à ce que la perte au feu des solides obtenus soit d'environ 20 %.

15

A la masse catalytique ainsi obtenue, on ajoute alors du cobalt et du molybdène en utilisant les techniques utilisées pour la fabrication du catalyseur A.

20

Catalyseur E : (conforme à l'invention)

On répète la fabrication du catalyseur D mais en ajoutant la solution de paramolybdate d'ammonium pendant l'extrusion, dans le liant (boehmite dispersée).

25

Le cobalt est ajouté ultérieurement, comme pour le catalyseur D.

30 Catalyseur F : (non conforme à l'invention)

On prépare un sol de boehmite ultra-fine selon la technique utilisée pour préparer le catalyseur B. Le mélange du liant (boehmite

dispersée) et de la charge (boehmite non dispersée) est aggloméré à l'acide d'un granulateur tournant : on fait couler 500 grammes de la poudre sur le granulateur et simultanément on introduit sur le granulateur, en la versant, une solution aqueuse renfermant
5 250 cm³ d'eau distillée et 20 cm³ d'acide nitrique 0,001 M.

On mouille ainsi le drageoir ou le granulateur pendant que la poudre tourne.

10 La poudre grossit par collage des particules de poudre qui sont présentes.

On enlève les particules en les éjectant du drageoir par centrifugation puis on les sèche à 300° C de façon à ce que la perte
15 au feu des solides obtenus soit d'environ 20 %.

A la masse catalytique ainsi obtenue, on ajoute de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène selon la technique utilisée pour la préparation du catalyseur A.

20

Catalyseur G : (conforme à l'invention)

On répète la fabrication du catalyseur F mais en ajoutant la solution de paramolybdate d'ammonium au cours de la granulation,
25 dans le liant (boehmite dispersée).

Le cobalt est ajouté ultérieurement, comme pour le catalyseur F.

30 Les catalyseurs B à G sont présulfurés comme le catalyseur A.

EXEMPLE 2

Les catalyseurs A à G sont testés pour éprouver leur activité et leur stabilité dans une réaction d'hydrotraitement.

- 5 Les catalyseurs A à G sont tous présulfurés, selon les techniques connues, avant d'être utilisés. On a traité un résidu de distillation atmosphérique de type Iran Lourd, dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I, dans des tests différents mettant tout en oeuvre la même quantité de catalyseur et le même débit
- 10 d'hydrocarbure frais. On opère dans un lit bouillonnant à un seul étage.

TABLEAU I

Caractéristiques du résidu de distillation atmosphérique de type "IRAN LOURD".

Coupe	350°C ⁺	
Densité (d)	0,970	g/cm ³
Soufre (S)	2,6	% poids
Azote (N)	4200	ppm (parties par million)
Carbone Conradson	10,7	% poids
Asphaltènes	4,15	% poids
Nickel	75	ppm
Vanadium	200	ppm

Le réacteur utilisé dans les tests a un rapport H/D = 13 (hauteur sur diamètre). La pression totale est de 90 bars à la sortie du réacteur. On opère avec un débit de gaz hydrogène de 1480 litres de gaz TPN par litre de charge à 15° C. La totalité du gaz est injecté
5 en bas du réacteur, en mélange avec la charge. Dans les tests, la température moyenne utilisée est 390° C. Le rapport catalyseur ajouté/masse de charge fraîche est 0,6 kg/t. Le rapport débit pondéral horaire de charge fraîche/poids de catalyseur est 0,83 h⁻¹.

10 Les résultats sont donnés dans le tableau II. On peut constater que les catalyseurs préparés de manière conventionnelle (A, B, D et F) sont moins actifs que les catalyseurs préparés selon l'invention (C, E et G).

TABLEAU II

Produits obtenus	A	B	C	D	E	F	G
<u>Propriété de la coupe 180°C+</u>							
Densité	0,95	0,95	0,94	0,95	0,92	0,95	0,92
Soufre	0,93	0,92	0,80	0,90	0,65	0,90	0,59
Azote	3570	3560	3200	3500	3100	3550	3050
Carbone Conradson	7,0	7	6,2	7	5,7	7	5,5
Vanadium	101	99	95	102	81	101	77
% vanadium sur le catalyseur rapporté au catalyseur neuf	16,6	16,94	17,61	16,43	19,95	16,6	20,62

REVENDEICATIONS

1. - Hydrotraitement, hydrodémétallisation ou hydrodésulfuration d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur renfermant (a) un support constitué en majeure partie d'alumine et (b) une phase active, le support d'alumine mis en oeuvre pour la fabrication du catalyseur étant obtenu par mélange, mise en forme, séchage et calcination d'un liant d'alumine et d'une charge à base d'alumine, le procédé de fabrication du catalyseur étant caractérisé en ce que une partie au moins de la phase active ou de son précurseur a été introduite au cours de la fabrication du support de telle façon que cette partie de phase active se trouve dans le liant ou dans la charge ou à la fois dans la charge et dans le liant.
2. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit ladite partie au moins de la phase active ou de son précurseur, avant le mélange de la charge et du liant, dans le liant ou dans la charge.
3. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit ladite partie au moins de la phase active ou de son précurseur, au cours du mélange de la charge et du liant, en majeure partie dans le liant ou en majeure partie dans la charge.
4. - Procédé selon la revendication 2, dans lequel une partie de la phase active est introduite dans le liant par imprégnation du liant à l'aide d'une solution de ladite partie de la phase active ou par cogélification entre le liant et ladite partie de la phase active ou par coprécipitation entre un sel d'alumine et un sel de ladite partie de la phase active, la charge étant ajoutée ultérieurement.
5. - Procédé selon la revendication 2 dans lequel une partie au

moins de la phase active est introduite dans la charge par imprégnation de la charge à l'aide d'une solution de ladite partie de la phase active ou par cogélification entre le liant et ladite partie de la phase active ou par coprécipitation entre un sel
5 d'alumine et un sel de ladite partie de la phase active, le liant étant ajouté ultérieurement.

6. - Procédé selon la revendication 3, dans lequel ladite partie au moins de la phase active est introduite préférentiellement dans le
10 liant, lors du mélange de la charge et du liant, par un procédé consistant à introduire d'abord le liant en solution aqueuse puis un sel de la phase active puis la charge saturée au préalable par un sel adéquat de façon à ce que le sel de la phase active ne pénètre pas dans la charge.

15 7. - Procédé selon la revendication 3, dans lequel ladite partie au moins de la phase active est introduite préférentiellement dans la charge, lors du mélange de la charge et du liant, par un procédé consistant à introduire d'abord la charge en solution aqueuse puis
20 un sel de la phase active, puis le liant saturé au préalable par un sel adéquat de façon à ce que le sel de la phase active ne pénètre pas dans le liant.

8. - Procédé selon la revendication 1, dans lequel on introduit
25 simultanément une partie de la phase active, le liant et la charge, ladite partie de la phase active étant soit introduite préférentiellement dans le liant en inhibant la charge à l'aide d'un sel adéquat, soit introduite préférentiellement dans la charge en inhibant le liant à l'aide d'un sel adéquat.

30 9. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 pour la fabrication d'un catalyseur renfermant (a) un support d'alumine et (b) une phase active renfermant au moins un métal du groupe VIII de

la classification périodique des éléments et au moins un métal additionnel, procédé caractérisé en ce que le support d'alumine mis en oeuvre pour la fabrication du catalyseur est obtenu par mélange, mise en forme, séchage et calcination, d'un liant d'alumine et d'une charge à base d'alumine, la proportion en poids de liant représentant 10 à 60 % de la totalité de l'alumine, la proportion en poids de charge représentant 40 à 90 % de la totalité de l'alumine, le liant d'alumine étant lui-même constitué d'une majeure partie d'alumine dispersée et éventuellement d'une mineure partie d'alumine non dispersée, (la partie d'alumine dispersée représentant au moins 70 % en poids dudit liant), la charge d'alumine étant elle-même constituée d'une majeure partie d'alumine non dispersée et éventuellement d'une mineure partie d'alumine dispersée, (la partie d'alumine dispersée représentant moins de 10 % en poids de ladite charge), le taux de dispersion de la composition résultant du mélange du liant et de la charge étant compris entre 10 et 60 %, le procédé étant caractérisé en outre en ce que une partie au moins de la phase active ou de son précurseur a été introduite au cours de la fabrication du support de telle façon que cette phase active se trouve dans le liant ou dans la charge ou à la fois dans la charge et dans le liant.

10. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel en outre, le mélange du liant et de la charge ainsi que l'introduction d'une partie au moins de la phase active, ou de son précurseur, soit dans le liant soit dans la charge soit dans le liant et dans la charge, sont effectués par la méthode dite de la goutte d'huile, ou par extrusion ou encore par la méthode dite du drageoir tournant, la phase active renfermant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et au moins un métal additionnel ou promoteur.

11. - Procédé selon la revendication 10, dans lequel on utilise la

méthode de la goutte d'huile ou la méthode d'extrusion, caractérisé en ce que la majeure partie du ou des métaux additionnels est introduite dans le liant et en ce que la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite soit dans le liant soit dans la charge.

12. - Procédé selon la revendication 10, dans lequel on utilise la méthode de la goutte d'huile ou la méthode d'extrusion, caractérisé en ce que la majeure partie du ou des métaux additionnels est introduite dans la charge et en ce que la majeure partie du ou des métaux du groupe VIII est introduite soit dans le liant soit dans la charge.

13. - Procédé selon la revendication 10, dans lequel on utilise la méthode de la goutte d'huile ou la méthode d'extrusion ou la méthode dite du drageoir tournant, caractérisé en ce que la majeure partie du ou des métaux additionnels est introduite soit dans le liant, soit dans la charge, le ou les métaux du groupe VIII étant introduits ultérieurement après la fabrication du support.