(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
27 août 2009 (27.08.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/103880 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 29/74 (2006.01) *C10G 65/12* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01) *B01J 32/00* (2006.01)
C10G 47/18 (2006.01) *B01J 23/883* (2006.01)
C10G 47/20 (2006.01) *C10G 47/16* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/001721

(22) Date de dépôt international :
10 décembre 2008 (10.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
08/00055 4 janvier 2008 (04.01.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **IFP** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **GUILLON, Emmanuelle** [FR/FR]; 616 Chemin de Corcelles, F-69390 Vernaison (FR). **BOUCHY, Christophe** [FR/FR]; 12, rue Victor Lagrange, F-69007 Lyon (FR). **MARTENS, Johan** [BE/BE]; Borheidestraat 25, B-3040 Huldenberg (BE).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, Directeur Propriété Industrielle, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

WO 2009/103880 A2

(54) **Title** : CATALYST INCLUDING AT LEAST ONE PARTICULAR ZEOLITE AND AT LEAST ONE SILICA-ALUMINA, AND METHOD FOR THE HYDROCRACKING OF HYDROCARBON FEEDSTOCK USING SUCH CATALYST

(54) **Titre** : CATALYSEUR COMPRENANT AU MOINS UNE ZÉOLITHE PARTICULIERE ET AU MOINS UNE SILICE-ALUMINE ET PROCÉDÉ D'HYDROCRAQUAGE DE CHARGES HYDROCARBONÉES UTILISANT UN TEL CATALYSEUR

(57) **Abstract** : The invention relates to a catalyst that comprises at least one hydro-dehydrogenating metal selected from the group including metals of group VIB and group VIII, and a substrate including at least one silica-alumina, and at least one COK-7 zeolite alone or mixed with at least one ZBM-30 zeolite. The invention also relates to a method for the hydrocracking of a hydrocarbon feedstock using said catalyst.

(57) **Abrégé** : L'invention décrit un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et les métaux du groupe VIII et un support comprenant au moins une silice-alumine, et au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30, ainsi qu'un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées mettant en oeuvre ledit catalyseur.

CATALYSEUR COMPRENANT AU MOINS UNE ZÉOLITHE PARTICULIERE ET AU MOINS UNE SILICE-ALUMINE ET PROCÉDÉ D'HYDROCRAQUAGE DE CHARGES HYDROCARBONÉES UTILISANT UN TEL CATALYSEUR

La présente invention concerne un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et les métaux du groupe VIII et un support comprenant au moins une silice-alumine, et au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30.

L'invention concerne également un procédé d'hydroconversion de charges hydrocarbonées mettant en oeuvre ledit catalyseur. On entend plus particulièrement par hydroconversion, l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées. L'invention permet tout particulièrement d'obtenir des rendements améliorés en distillat moyens.

Art antérieur

L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé très important du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, les fractions plus légères telles que essences, carburéacteurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la structure de la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles. Par rapport au craquage catalytique, l'intérêt de l'hydrocraquage catalytique est de fournir des distillats moyens, carburéacteurs et gazoles, de très bonne qualité. L'essence produite présente un indice d'octane beaucoup plus faible que celle issue du craquage catalytique.

Un des grands intérêts de l'hydrocraquage est de présenter une grande flexibilité à divers niveaux : flexibilité au niveau des catalyseurs utilisés, qui amène une flexibilité des charges à traiter et au niveau des produits obtenus. Un des paramètres qu'il est possible de maîtriser est notamment l'acidité du support du catalyseur.

Les catalyseurs utilisés en hydrocraquage sont tous du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 $m^2.g^{-1}$ généralement) présentant une acidité superficielle, tels que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les silice-alumines et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.

Les catalyseurs conventionnels de l'hydrocraquage catalytique sont, pour leur grande majorité, constitués de supports faiblement acides, tels les silice-alumines amorphes par

exemple. Ces systèmes sont plus particulièrement utilisés pour produire des distillats moyens de très bonne qualité.

Beaucoup de catalyseurs du marché de l'hydrocraquage sont à base de silice-alumine associée, soit à un métal du groupe VIII soit, de préférence quand les teneurs en poisons hétéroatomiques de la charge à traiter dépassent 0,5 % en poids, à une association de sulfures des métaux des groupes VIB et VIII. Ces systèmes ont une très bonne sélectivité en distillats moyens, et les produits formés sont de bonne qualité Ces catalyseurs, pour les moins acides d'entre eux, peuvent également produire des bases lubrifiantes. L'inconvénient de tous ces systèmes catalytiques à base de support amorphe est, comme on l'a dit, leur faible activité.

Les catalyseurs comportant de la zéolithe Y de type structural FAU, ou les catalyseurs de type bêta présentent quant à eux une activité catalytique supérieure à celles des silice-alumines, mais présentent des sélectivités en produits légers, non désirés, plus élevées. Dans les brevets de l'art antérieur tels que les brevets US 7 199 00, US 6 387 246 et US 7 169 291, les zéolithes utilisées pour la préparation des catalyseurs d'hydrocraquage sont caractérisées par plusieurs grandeurs comme leur rapport molaire Si/Al de charpente, leur paramètre cristallin, leur répartition poreuse, leur surface spécifique, leur capacité de reprise en ion sodium, ou encore leur capacité d'adsorption de vapeur d'eau.

De nombreux travaux ont consisté à étudier des catalyseurs contenant une combinaison de zéolithe Y ou zéolithe beta et d'une silice alumine (les brevets US 3 816 297, US 5 358 917, US 6 399 530 et US 6 902 664) ou de zéolithe Y avec d'autres zéolithes particulières (US 4 925 546, FR 2 852 864).

Le brevet EP 0 544 766 revendique un procédé d'hydrocraquage pour la production de distillats moyens mettant en oeuvre un catalyseur d'hydrocraquage à larges pores et un catalyseur comprenant un tamis moléculaire de type aluminophosphate à pore intermédiaire pour améliorer les propriétés à froid des distillats moyens. Le catalyseur d'hydrocraquage présente une activité hydrodéshydrogénante et un support craquant choisi dans le groupe formé par les silice alumine, les silice alumine- titane, les argiles, les tamis moléculaires zéolithiques tels que les faujasites, zéolithes X, Y, pris seuls ou en mélange, le support étant de préférence non zéolithique. Le tamis moléculaire de type aluminophosphate à pore intermédiaire est choisi parmi les silicoaluminophosphates SAPO-11, SAPO-31 et SAPO-41.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur sur de nombreuses zéolithes et solides microporeux l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les

métaux du groupe VIB et les métaux du groupe VIII et un support comprenant au moins une silice-alumine, et au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30, conduit à des performances catalytique inattendues en hydrocraquage de charges hydrocarbonées et plus particulièrement permet d'atteindre des rendements en distillats moyens (kérosène et gazole) nettement améliorés par rapport aux catalyseurs connus dans l'art antérieur et/ou à des qualités de produits améliorées.

L'invention concerne donc un tel catalyseur ainsi qu'un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées mettant en oeuvre ledit catalyseur.

Description détaillée de l'invention

Plus précisément, l'invention a pour objet un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et les métaux du groupe VIII et un support comprenant au moins une silice-alumine, et au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30.

L'invention a également pour objet un procédé d'hydrocraquage mettant en oeuvre ledit catalyseur.

Support

Zéolithes

Conformément à l'invention, le support du catalyseur selon la présente invention comprend au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30.

La zéolithe ZBM-30 est décrite dans le brevet EP-A-46 504, et la zéolithe COK-7 est décrite dans les demandes de brevet EP 1 702 888 A1 ou FR 2 882 744 A1.

De préférence, la zéolithe COK-7 utilisée dans le catalyseur selon la présente invention est synthétisée en présence du structurant organique triethylènetétramine.

De manière préférée, la zéolithe ZBM-30 utilisée dans le catalyseur selon la présente invention est synthétisée en présence du structurant organique triethylènetétramine.

De manière plus préférée, le support du catalyseur selon la présente invention comprend au moins une zéolithe COK-7, synthétisée en présence du structurant organique triethylènetétramine, en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30 synthétisée en présence du structurant organique triethylènetétramine.

Dans le cas où le support du catalyseur selon la présente invention comprend au moins une zéolithe COK-7 en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30, la proportion de chacune des zéolithes dans le mélange des deux zéolithes est avantageusement compris entre 20 et 80%poids par rapport au poids total du mélange des deux zéolithes, et de

préférence la proportion de chacune des zéolithes dans le mélange des deux zéolithes est comprise entre 30 et 70%poids par rapport au poids total du mélange des deux zéolithes.

Selon un mode de réalisation préféré, le support du catalyseur selon la présente invention peut également comprendre au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON, FER, MTT

Les zéolithes de type structural TON sont décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th Revised edition, 2001, Elsevier.

La zéolithe de type structural TON pouvant également entrer dans la composition du support du catalyseur selon la présente invention est avantageusement choisie dans le groupe formé par les zéolithes Theta-1, ISI-1, NU-10, KZ-2 et ZSM-22 décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", ci-dessus cité ainsi que, en ce qui concerne la zéolithe ZSM-22, dans les brevets US 456477 et US 4 902 406 et en ce qui concerne la zéolithe NU-10, dans les brevets EP-65400 et EP-77624.

La zéolithe de type structural FER pouvant également entrer dans la composition du support du catalyseur selon la présente invention est avantageusement choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-35, ferrierite, FU-9 et ISI-6, décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", ci-dessus cité.

La zéolithe de type structural MTT pouvant également entrer dans la composition du support du catalyseur selon la présente invention est avantageusement choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-23, EU-13, ISI-4 et KZ-1 décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", ci-dessus cité ainsi que dans le brevet US 4 076 842 en ce qui concerne la zéolithe ZSM-23.

Parmi les zéolithes de type structural TON pouvant également entrer dans la composition du support du catalyseur selon la présente invention, les zéolithes ZSM-22 et NU-10 sont préférées.

Parmi les zéolithes de type structural FER pouvant également entrer dans la composition du support du catalyseur selon la présente invention, les zéolithes ZSM-35 et ferrierite sont préférées.

Parmi les zéolithes de type structural MTT pouvant également entrer dans la composition du support du catalyseur selon la présente invention la zéolithe ZSM-23 est préférée.

Selon un mode de réalisation préféré, le support du catalyseur selon l'invention contient un mélange de zéolithe COK-7 avec au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON, FER, MTT, la zéolithe COK-7 étant éventuellement en mélange avec la zéolithe ZBM-30. De préférence, le support du catalyseur selon l'invention contient un mélange de deux zéolithes et de manière préférée, un mélange de la zéolithe COK-7 avec la zéolithe ZSM-22 ou la zéolithe NU-10.

La proportion de chacune des zéolithes dans le mélange des deux zéolithes est avantageusement compris entre 20 et 80% poids par rapport au poids total du mélange des deux zéolithes, et de préférence la proportion de chacune des zéolithes dans le mélange des deux zéolithes est de 50% poids par rapport au poids total du mélange des deux zéolithes.

Les zéolithes présentes dans le support du catalyseur selon l'invention comprennent avantageusement du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium, le phosphore et le bore, et de préférence ledit élément T est l'aluminium

Le rapport Si/Al global des zéolithes entrant dans la composition du support des catalyseurs selon l'invention ainsi que la composition chimique des échantillons sont déterminés par fluorescence X et absorption atomique.

Les rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont avantageusement ceux obtenus à la synthèse selon les modes opératoires décrits dans les différents documents cités ou bien obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'homme de l'art, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques.

Les zéolithes entrant dans la composition du support du catalyseur selon l'invention sont avantageusement calcinées et échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduit à la forme hydrogène des dites zéolithes.

Les zéolithes entrant dans la composition du support du catalyseur selon l'invention sont avantageusement au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme acide (H^+). Le rapport atomique Na/T est généralement avantageusement inférieur à 0,1 et de préférence inférieur à 0,5 et de manière encore plus préférée inférieur à 0,01.

Silice-Alumine.

Conformément à l'invention, le support du catalyseur selon l'invention comporte également au moins une silice alumine.

Les silice-alumines ne peuvent pas être considérées comme des aluminosilicates aussi proches de l'idéalité que les zéolithes. Il est possible d'obtenir des silice-alumines dans le domaine complet de composition allant de 0 à 100 % Al_2O_3, mais le degré d'association des deux éléments Si et Al et donc l'homogéneité du solide dépendent fortement de la méthode de préparation.

Toute silice-alumine connue de l'homme de l'art convient pour l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré, la silice-alumine est homogène à l'échelle du micromètre et contient une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO_2), ladite silice - alumine présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m^2/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rhô, chi, eta, gamma, kappa, thêta et delta.

De préférence, ladite silice-alumine contient :

- une teneur massique en silice (SiO2) comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de

manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50 % poids, cette teneur en silice est mesurée à l'aide de la fluorescence X.

- une teneur en impuretés cationiques (par exemple Na^+) inférieure à 0,1% poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins et alcalino-terreux.

- une teneur en impuretés anioniques (par exemple SO_4^{2-}, Cl^-) inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

Phase hydrogénante

Conformément à l'invention, le catalyseur comprend en outre une fonction hydrogénante, c'est à dire, au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII et du groupe VIB, pris seuls ou en mélange.

De préférence, les éléments du groupe VIII sont choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine, pris seuls ou en mélange.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le platine et le palladium.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux non nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le fer, le cobalt et le nickel.

De préférence, les éléments du groupe VIB du catalyseur selon la présente invention sont choisis parmi le tungstène et le molybdène.

Dans le cas où la fonction hydrogénante comprend un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIB, les associations de métaux suivants sont préférées : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, et de manière très préférée : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux tel que par

exemple nickel-cobalt-molybdène. Lorsque ces associations de métaux sont employées, on utilise de préférence ces métaux sous leur forme sulfurée.

La teneur en élément hydro-déshydrogénant dudit catalyseur selon la présente invention choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 60 % poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur de préférence entre 0,1 à 50 % poids et de manière très préférée entre 0,1 à 40 % poids.

Lorsque l'élément hydro-déshydrogénant est un métal noble du groupe VIII, le catalyseur renferme de préférence une teneur en métal noble inférieure à 5% poids, de manière encore plus préférée inférieure à 2% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur . Les métaux nobles sont de préférence utilisés sous leur forme réduite.

Éventuellement, le catalyseur de la présente invention comprend également au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée de type oxyde choisie parmi les alumines, les aluminates et les silices. De préférence, on utilise une matrice contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'Homme du métier, et de manière très préférée l'alumine gamma.

Éventuellement, le catalyseur renferme également au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore, et de préférence le bore et/ou le silicium.

L'élément dopant choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et/ou le phosphore peut avantageusement être dans la matrice, la zéolithe, la silice-alumine ou de préférence peut être déposé sur le catalyseur et dans ce cas être principalement localisé sur la matrice.

L'élément dopant introduit, et en particulier le silicium, principalement localisé sur la matrice du support peut avantageusement être caractérisé par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique.

Éventuellement, le catalyseur renferme également au moins un élément du groupe VIIA, de préférence le chlore et le fluor, et encore éventuellement également au moins un élément du groupe VIIB.

Composition du catalyseur

Le catalyseur selon la présente invention renferme avantageusement généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- 0,1 à 60 %, de préférence de 0,1 à 50 % et de manière encore plus préférée de 0,1 à 40 % d'au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII,
- 0 à 99 % et de préférence 0 à 98 %, de préférence de 0 à 95 % d'au moins un liant minéral poreux amorphe ou mal cristallisé de type oxyde, hors silice-alumine
- ledit catalyseur renferme également de 0,1 à 99 %, de préférence de 0,2 à 99,8 %, de manière très préférée, de 0,5 à 90 %, et de manière plus préférée de 1 à 80 % d'au moins une zéolithe COK-7 seule, ou dans le cas ou la zéolithe COK-7 est utilisée en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30, la proportion de chacune des zéolithes dans le mélange des deux zéolithes COK-7 et ZBM-30 est avantageusement compris entre 20 et 80% poids par rapport au poids total du mélange des deux zéolithes, et de préférence la proportion de chacune des zéolithes dans le mélange des deux zéolithes est comprise entre 30 et 70%poids par rapport au poids total du mélange des deux zéolithes;
- de 1 à 99% de silice –alumine telle que décrite dans le texte,

ledit catalyseur renfermant éventuellement :

- de 0 à 60 %, de préférence de 5 à 40 % d'au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON, FER, MTT,

- de 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 % et de manière très préférée de 0,1 à 10 % d'au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le silicium, le bore et le phosphore, et de préférence le bore et /ou le silicium.
- 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 % et de manière très préférée de 0,1 à 10 % d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.

Les métaux du groupe VIB, du groupe VIII du catalyseur de la présente invention sont avantageusement présents en totalité ou partiellement sous la forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

Préparation du catalyseur

Les catalyseurs mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être préparés selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier, à partir du support à base de

matrice silico-aluminique et à base d'au moins une zéolithe COK-7 seule ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30. Le catalyseur contient en outre une phase hydrogénante.

Préparation de la silice-alumine

Tout procédé de synthèse de silice-alumine connu de l'homme du métier conduisant à une silice-alumine homogène à l'échelle du micromètre et dans lequel les impuretés cationiques (par exemple Na^+) peuvent être ramenées à moins de 0,1 %, de manière préférée à une teneur inférieure à 0,05 % poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025 % poids et dans lequel les impuretés anioniques (par exemple SO_4^{2-}, Cl^-) peuvent être ramenées à moins de 1 % et de manière plus préférée inférieure à 0,05 % poids convient pour préparer les supports utilisables dans le procédé de préparation de la silice alumine utilisée dans le catalyseur selon l'invention.

Les matrices silico-aluminiques avantageusement obtenues à partir d'un mélange à quelque étape que ce soit d'un composé d'alumine partiellement soluble en milieu acide avec un composé de silice totalement soluble ou avec une combinaison totalement soluble d'alumine et de silice hydratées, mise en forme suivie d'un traitement hydrothermal ou thermique afin de l'homogénéiser à l'échelle micrométrique, voire à l'échelle nanométrique, permettaient d'obtenir un catalyseur particulièrement actif. Par partiellement soluble en milieu acide, le demandeur entend que la mise en contact du composé d'alumine avant toute addition du composé de silice totalement soluble ou de la combinaison avec une solution acide par exemple d'acide nitrique ou d'acide sulfurique provoque leur dissolution partielle.

Sources de silice

Les composés de silice utilisés selon l'invention peuvent avantageusement avoir été choisis dans le groupe formé par l'acide silicique, les sols d'acide silicique, les silicates alcalins hydrosolubles, les sels cationiques de silicium, par exemple le métasilicate de sodium hydraté, le Ludox® sous forme ammoniacale ou sous forme alcaline, les silicates d'ammonium quaternaire. Le sol de silice peut avantageusement être préparé selon l'une des méthodes connues de l'homme du métier. De manière préférée, une solution d'acide orthosilicique décationisée est préparée à partir d'un silicate alcalin hydrosoluble par échange ionique sur une résine.

Sources de silices-alumines totalement solubles

Les silices-alumines hydratées totalement solubles utilisées selon l'invention peuvent avantageusement être préparées par coprécipitation vraie en conditions opératoires stationnaires maîtrisées (pH, concentration, température, temps de séjour moyen) par réaction d'une solution basique contenant le silicium, par exemple sous forme de silicate de sodium, optionnellement de l'aluminium par exemple sous forme d'aluminate de sodium avec une solution acide contenant au moins un sel d'aluminium par exemple le sulfate d'aluminium. Au moins un carbonate ou encore du CO_2 peut éventuellement être rajouté au milieu réactionnel.

Par coprécipitation vraie, le demandeur entend un procédé par lequel au moins un composé d'aluminium totalement soluble en milieu basique ou acide comme décrit ci-après, au moins un composé de silicium comme décrit ci-après sont mis en contact, simultanément ou séquentiellement, en présence d'au moins un composé précipitant et/ou coprécipitant de façon à obtenir une phase mixte essentiellement constituée de silice-alumine hydratée laquelle est éventuellement homogénéisée par agitation intense, cisaillement, broyage colloïdal ou encore par combinaison de ces opérations unitaires.

Sources d'alumine

Les composés d'alumine utilisés selon l'invention sont avantageusement partiellement solubles en milieu acide. Ils sont avantageusement choisis tout ou en partie dans le groupe des composés d'alumine de formule générale Al_2O_3, nH_2O. On peut en particulier utiliser des composés hydratés d'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut également avantageusement mettre en œuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe : rhô, khi, êta, gamma, kappa, thêta, et delta, qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. L'alumine alpha appelée communément corindon peut avantageusement être incorporée dans une faible proportion dans le support selon l'invention.

L'hydrate d'aluminium Al_2O_3, nH_20 utilisé de manière plus préférentielle est la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. Un mélange de ces produits sous quelque combinaison que ce soit peut avantageusement être également utilisé.

La boehmite est généralement décrite comme un monohydrate d'aluminium de formule Al_2O_3, nH_2O qui englobe en réalité un large continuum de matériaux de degré d'hydratation et d'organisation variables avec des frontières plus ou moins bien définies : la boehmite gélatineuse la plus hydratée, avec n pouvant être supérieur à 2, la pseudo-boehmite ou la boehmite micro-cristalline avec n compris entre 1 et 2, puis la boehmite cristalline et enfin la boehmite bien cristallisée en gros cristaux avec n voisin de 1. La morphologie du monohydrate d'aluminium peut varier dans de larges limites entre ces deux formes extrêmes aciculaire ou prismatique. Tout un ensemble de formes variables peut être utilisé entre ces deux formes : chaîne, bateaux, plaquettes entrelacées.

Des hydrates d'aluminium relativement purs peuvent avantageusement être utilisés sous forme de poudre, amorphes ou cristallisés ou cristallisés contenant une partie amorphe. L'hydrate d'aluminium peut également avantageusement être introduit sous forme de suspensions ou dispersions aqueuses. Les suspensions ou dispersions aqueuses d'hydrate d'aluminium mises en œuvre selon l'invention peuvent avantageusement être gélifiables ou coagulables. Les dispersions ou suspensions aqueuses peuvent également avantageusement être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'homme du métier par peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée d'hydrates d'aluminium.

La dispersion d'hydrate d'aluminium peut avantageusement être réalisée par tout procédé connu de l'homme du métier : dans un réacteur en "batch", un mélangeur en continu, un malaxeur, un broyeur colloïdal. Un tel mélange peut avantageusement être également réalisé dans un réacteur à écoulement piston et, notamment dans un mélangeur statique. On peut citer les réacteurs Lightnin.

En outre, on peut également avantageusement mettre en œuvre comme source d'alumine une alumine ayant été soumise au préalable à un traitement susceptible d'améliorer son degré de dispersion. A titre d'exemple, on pourra améliorer la dispersion de la source d'alumine par un traitement d'homogénéisation préliminaire. Par homogénéisation, on peut avantageusement utiliser au moins un des traitements d'homogénéisation décrit dans le texte qui suit.

Les dispersions ou suspensions aqueuses d'alumine que l'on peut mettre en œuvre sont avantageusement les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines qui sont composés de particules ayant des dimensions dans le domaine colloïdal.

Les boehmites fines ou ultra-fines mises en œuvre selon la présente invention peuvent avantageusement avoir été obtenues selon le brevet français FR-B-1 261 182 et FR-B-1 381 282 ou dans la demande de brevet européen EP-A-15 196.

On peut avantageusement mettre en œuvre également 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 ultra-fine.

Le monohydrate d'aluminium peut avantageusement être acheté parmi une variété de sources commerciales d'alumine telle que notamment les PURAL®, CATAPAL®, DISPERAL®, DISPAL® commercialisée par la société SASOL ou encore HIQ® commercialisée par ALCOA, ou selon les méthodes connues de l'homme du métier : elle peut être préparée par déshydratation partielle de trihydrate d'aluminium par des méthodes conventionnelles ou elle peut avantageusement être préparée par précipitation. Lorsque ces alumines se présentent sous forme d'un gel, elles sont avantageusement peptisées par l'eau ou une solution acidulée. Dans la précipitation, la source acide peut avantageusement être par exemple choisie parmi au moins un des composés suivants : le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium. La source basique d'aluminium peut avantageusement être choisie parmi les sels basiques d'aluminium tels que l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium.

Préparation de la zéolithe

Les zéolithes utilisées dans le catalyseur selon l'invention sont avantageusement des zéolithes commerciales ou bien des zéolithes synthétisées selon les procédures décrites dans les brevets cités précédemment. Les zéolithes entrant dans la composition du catalyseur selon l'invention sont avantageusement au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène (H^+).

Préparation de la matrice zéolithe – silice-alumine

La matrice selon l'invention peut avantageusement être préparée selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier à partir des supports préparés comme décrit plus haut.

La zéolithe peut avantageusement être introduite selon toute méthode connue de l'homme du métier et ce à tout stade de la préparation du support ou du catalyseur.

Un procédé préféré de préparation du catalyseur selon la présente invention comprend les étapes suivantes :

Selon un mode de préparation préféré, la zéolithe peut avantageusement être introduite au cours de la préparation de la silice-alumine. La zéolithe peut avantageusement être, sans que cela soit limitatif, par exemple sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération. Ainsi, par exemple, la zéolithe peut avantageusement être mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en zéolithe visée sur le support. Cette suspension appelée couramment une barbotine est avantageusement alors mélangée avec les précurseurs de la silice-alumine à un stade quelconque de sa synthèse comme décrite plus haut.

Selon un autre mode de préparation préférée, la zéolithe peut avantageusement être introduite également lors de la mise en forme du support avec les éléments qui constituent la matrice avec éventuellement au moins un liant. La zéolithe peut avantageusement être, sans que cela soit limitatif, sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération.

La préparation et le ou les traitements ainsi que la mise en forme de la zéolithe peuvent avantageusement ainsi constituer une étape de la préparation de ces catalyseurs. Avantageusement, la matrice zéolithe / silice-alumine est obtenue par mélange de la silice-alumine et de la zéolithe puis le mélange est mis en forme.

Mise en forme des supports et catalyseurs

La matrice zéolithe/ silice-alumine peut avantageusement être mise en forme par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut avantageusement être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte ("oil-drop"), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

La mise en forme peut avantageusement également être réalisée en présence des différents constituants du catalyseur et extrusion de la pâte minérale obtenue, par pastillage, mise en forme sous forme de billes au drageoir tournant ou au tambour, coagulation en goutte, "oil-drop", "oil-up", ou tout autre procédé connu d'agglomération d'une poudre contenant de l'alumine et éventuellement d'autres ingrédients choisis parmi ceux mentionnés plus haut.

Les catalyseurs utilisés selon l'invention ont avantageusement la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés

d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont avantageusement cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est avantageusement utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

Par ailleurs, ces supports mis en œuvre selon la présente invention peuvent avantageusement avoir été traités ainsi qu'il est bien connu de l'homme du métier par des additifs pour faciliter la mise en forme et/ou améliorer les propriétés mécaniques finales des supports à base de matrices silico-aluminiques. A titre d'exemple d'additifs, on peut citer notamment la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxy-ethyl-cellulose, du tall-oil, les gommes xanthaniques, des agents tensio-actifs, des agents floculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons, l'acide stéarique, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinylique, des biopolymères, le glucose, les polyéthylènes glycols, etc.

La mise en forme peut avantageusement être réalisée en utilisant les techniques de mise en forme des catalyseurs, connues de l'homme du métier, telles que par exemple : extrusion, dragéification, séchage par atomisation ou encore pastillage.

On peut avantageusement ajouter ou retirer de l'eau pour ajuster la viscosité de la pâte à extruder. Cette étape peut avantageusement être réalisée à tout stade de l'étape de malaxage.

Pour ajuster la teneur en matière solide de la pâte à extruder afin de la rendre extrudable, on peut également avantageusement ajouter un composé majoritairement solide et de préférence un oxyde ou un hydrate. On utilise de manière préférée un hydrate et de manière encore plus préférée un hydrate d'aluminium. La perte au feu de cet hydrate est de préférence supérieure à 15 %.

La teneur en acide ajouté au malaxage avant la mise en forme est avantageusement inférieure à 30 %, de préférence comprise entre 0,5 et 20 % poids de la masse anhydre en silice et alumine engagée dans la synthèse.

L'extrusion peut avantageusement être réalisée par n'importe quel outil conventionnel, disponible commercialement. La pâte issue du malaxage est avantageusement extrudée à travers une filière, par exemple à l'aide d'un piston ou d'une mono-vis ou double vis d'extrusion. Cette étape d'extrusion peut avantageusement être réalisée par toute méthode connue de l'homme de métier.

Les extrudés de support selon l'invention ont généralement avantageusement une résistance à l'écrasement d'au moins 70 N/cm et de manière préférée supérieure ou égale à 100 N/cm.

Calcination du support zéolithe/ silice-alumine

Le séchage est effectué par toute technique connue de l'homme du métier.

Pour obtenir le support de la présente invention, il est préférable de calciner de préférence en présence d'oxygène moléculaire, par exemple en effectuant un balayage d'air, à une température inférieure ou égale à 1100°C. Au moins une calcination peut avantageusement être effectuée après l'une quelconque des étapes de la préparation. Ce traitement par exemple peut avantageusement être effectué en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou être un four vertical à couches traversées radiales. Les conditions de calcination (température, durée) dépendent principalement de la température maximale d'utilisation du catalyseur. Les conditions préférées de calcination se situent avantageusement entre plus d'une heure à 200°C à moins d'une heure à 1100°C. La calcination peut avantageusement être opérée en présence de vapeur d'eau. La calcination finale peut être éventuellement effectuée en présence d'une vapeur acide ou basique. Par exemple, la calcination peut être réalisée sous pression partielle d'ammoniaque.

Traitements post-synthèse

Des traitements post-synthèse peuvent avantageusement être effectués, de manière à améliorer les propriétés du catalyseur.

Selon l'invention, le support zéolithe/ silice-alumine peut ainsi être éventuellement soumis à un traitement hydrothermal en atmosphère confinée. On entend par traitement hydrothermal en atmosphère confinée un traitement par passage à l'autoclave en présence d'eau à une température supérieure à la température ambiante.

Au cours de ce traitement hydrothermal, on peut avantageusement traiter le support. Ainsi, on peut avantageusement imprégner le support, préalablement à son passage à l'autoclave, l'autoclavage étant fait soit en phase vapeur, soit en phase liquide, cette phase vapeur ou liquide de l'autoclave pouvant être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à l'autoclavage, peut être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à l'autoclavage peut avantageusement être effectuée à sec ou par immersion du support dans une solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend mise en contact du support avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total du support. De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec.

L'autoclave est de préférence un autoclave à panier rotatif tel que celui défini dans la demande brevet EP-A-0 387 109.

La température pendant l'autoclavage peut avantageusement être comprise entre 100 et 250°C pendant une période de temps comprise entre 30 minutes et 3 heures.

Dépôt de la phase hydrogénante

L'élément hydro-déshydrogénant peut avantageusement être introduit à toute étape de la préparation, de manière très préférée après mise en forme du support zéolithe/silice-alumine. La mise en forme est avantageusement suivie d'une calcination, l'élément hydrogénant peut également être avantageusement introduit avant ou après cette calcination. La préparation se termine généralement par une calcination à une température de 250 à 600°C. Une autre des méthodes préférées selon la présente invention consiste avantageusement à mettre en forme le support après un malaxage de ce dernier, puis passage de la pâte ainsi obtenue au travers d'une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0,4 et 4 mm. La fonction hydrogénante peut avantageusement être alors introduite en partie seulement ou en totalité, au moment du malaxage. Elle peut également être avantageusement introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné constitué d'au moins une silice-alumine, au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30 et éventuellement mise en forme avec un liant, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux choisis.

D'une façon préférée, le support est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du support est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut avantageusement être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

La fonction hydrogénante peut également avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné constitué d'une zéolithe telle que précédemment décrit, dispersée dans la matrice choisie, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux choisis.

La fonction hydrogénante peut avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution contenant au moins un précurseur d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupes VIII et les métaux du groupe VIB, le(s) précurseur(s) d'au moins un oxyde d'au moins un métal du groupe VIII étant de préférence introduit(s) après ceux du groupe VIB ou en même temps que ces derniers, si le catalyseur contient au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII.

Dans le cas où le catalyseur contient avantageusement au moins un élément du groupe VIB par exemple le molybdène, il est par exemple possible d'imprégner le catalyseur avec une solution contenant au moins un élément du groupe VIB, de sécher, de calciner. L'imprégnation du molybdène peut avantageusement être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans les solutions de paramolybdate d'ammonium, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur contient à titre de dopant au moins un élément choisi parmi le silicium, le bore et le phosphore. Ces éléments sont avantageusement introduits sur un support contenant déjà au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30, au moins une silice-alumine, comme définie ci-avant, et au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et les métaux du groupe VIII.

Dans le cas où le catalyseur contient du bore, du silicium et du phosphore et éventuellement l'élément choisi dans le groupe VIIA des ions halogénures, ces éléments peuvent avantageusement être introduits dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières.

L'imprégnation du métal est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut avantageusement être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

Le P, B, Si et l'élément choisi parmi les ions halogénures du groupe VIIA, peuvent avantageusement être introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le précurseur calciné.

Dans le cas où le catalyseur contient du bore, une méthode préférée selon l'invention consiste à préparer une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le biborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et à procéder à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution contenant le bore.

Dans le cas où le catalyseur contient du silicium, on utilise avantageusement une solution d'un composé du silicium de type silicone.

Dans le cas où le catalyseur contient du bore et du silicium, le dépôt de bore et de silicium peut avantageusement aussi se faire de manière simultanée en utilisant une solution contenant un sel de bore et un composé du silicium de type silicone. Ainsi, par exemple dans le cas où par exemple le précurseur est un catalyseur de type nickel-molybdène supporté sur

un support contenant de la zéolithe et de l'alumine, il est possible d'imprégner ce précurseur par de la solution aqueuse de biborate d'ammonium et de silicone Rhodorsil E1P de la société Rhône Poulenc, de procéder à un séchage par exemple à 80 °C, puis d'imprégner par une solution de fluorure d'ammonium, de procéder à un séchage par exemple à 80 °C, et de procéder à une calcination par exemple et de façon préférée sous air en lit traversé, par exemple à 500 °C pendant 4 heures.

Dans le cas où le catalyseur contient au moins un élément du groupe VIIA, de préférence le fluor, il est par exemple avantageusement possible d'imprégner le catalyseur par une solution de fluorure d'ammonium, de procéder à un séchage par exemple à 80 °C, et de procéder à une calcination par exemple et de façon préférée sous air en lit traversé, par exemple à 500 °C pendant 4 heures.

D'autres séquences d'imprégnation peuvent avantageusement être mises en oeuvre pour obtenir le catalyseur de la présente invention.

Dans le cas où le catalyseur contient du phosphore, il est par exemple possible d'imprégner avantageusement le catalyseur avec une solution contenant du phosphore, de sécher, de calciner.

Dans le cas où les éléments contenus dans le catalyseur, c'est à dire au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII et du groupe VIB, éventuellement le bore, le silicium, le phosphore, au moins un élément du groupe VIIA, sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de séchage intermédiaire du catalyseur est généralement avantageusement effectuée à une température généralement comprise entre 60 et 250 °C et une étape de calcination intermédiaire du catalyseur est généralement avantageusement effectuée à une température comprise entre 250 et 600 °C.

Afin de terminer la préparation du catalyseur, on laisse avantageusement reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80 °C, puis on sèche le solide humide obtenu à une température comprise entre 60 et 150 °C, et enfin on calcine le solide obtenu à une température comprise entre 150 et 800 °C.

Les sources d'éléments du groupe VIB qui peuvent avantageusement 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 et 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, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide

silicotungstique et leurs sels. 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.

Les sources d'éléments du groupe VIII qui peuvent avantageusement être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilise avantageusement les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple acétates, hydroxydes et carbonates. Pour les métaux nobles on utilise avantageusement les halogénures, par exemple les chlorures, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium. On peut également avantageusement utiliser les complexes cationiques tels que les sels d'ammonium lorsque l'on souhaite déposer le platine sur la zéolithe par échange cationique

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4, mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par exemple 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.

De nombreuses sources de silicium peuvent avantageusement être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, 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. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type silicone mis en suspension dans l'eau.

La source de bore peut avantageusement 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 par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée 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. Le bore peut avantageusement être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

Les sources d'éléments du groupe VIIA qui peuvent avantageusement être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent avantageusement 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 $(NH_4)_2$ SiF_6, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6. Le fluor peut avantageusement être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

Les catalyseurs ainsi obtenus, sous forme oxydes après calcination, peuvent éventuellement être amenés au moins en partie sous forme métallique ou sulfure.

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont avantageusement mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont avantageusement utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudre concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. Ils présentent une surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., vol. 60, 309-316 (1938)) comprise entre 50 et 600 m^2/g, un volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,2 et 1,5 cm^3/g et une distribution en taille de pores pouvant être monomodale, bimodale ou polymodale.

Conformément à la présente invention, les catalyseurs ainsi obtenus sont mis en oeuvre dans des réactions de conversion de charges hydrocarbonées (au sens large de transformation) et en particulier des réactions d'hydrocraquage.

Charges

Conformément à l'invention, les catalyseurs décrits plus haut sont mis en oeuvre dans des réactions d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières.

Les charges avantageusement employées dans le procédé sont des essences, des kérosènes, des gas-oils, des gas-oils sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques et leurs

mélanges. Elles contiennent des hétéroatomes tels que soufre, oxygène et azote et éventuellement des métaux. Les charges issues du procédé Fischer-Tropsch sont exclues.

Les catalyseurs de l'invention sont mis en oeuvre dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention et de préférence dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées lourdes de type distillats sous vide, résidus désasphaltés ou hydrotraités ou équivalents. Les coupes lourdes sont de préférence constituées d'au moins 80 % en volume de composés dont les points d'ébullition sont d'au moins 350 °C et de préférence entre 350 et 580 °C (c'est-à-dire correspondant à des composés contenant au moins 15 à 20 atomes de carbone). Elles contiennent généralement des hétéroatomes tels que soufre et azote. La teneur en azote est usuellement comprise entre 1 et 5000 ppm poids et la teneur en soufre entre 0,01 et 5 % poids.

Les catalyseurs mis en oeuvre dans le procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées selon l'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.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer le catalyseur en présence d'hydrogène sulfuré à une température comprise entre 150 et 800 °C, de préférence entre 250 et 600 °C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Le catalyseur de la présente invention peut être avantageusement mis en oeuvre dans l'hydrocraquage de coupes de type distillats sous vide fortement chargées en soufre et azote. Les produits recherchés sont des distillats moyens et/ou des huiles. Avantageusement, l'hydrocraquage est employé en combinaison avec une étape préalable d'hydrotraitement dans un procédé pour la production améliorée de distillats moyens conjointement à la production de bases huiles ayant un indice de viscosité compris entre 95 et 150.

Procédés d'hydrocraquage

L'invention concerne également les procédés d'hydrocraquage mettant en œuvre les catalyseurs d'hydrocraquage selon l'invention.

Les conditions de l'hydrocraquage telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire, pourront être très variables en fonction de

la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. La température est en général avantageusement supérieure à 200 °C et de préférence comprise entre 250 et 480 °C. La pression est avantageusement supérieure à 0,1 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa. Le taux de recyclage d'hydrogène est avantageusement au minimum de 50 et de préférence compris entre 80 et 5000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,1 et 20 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure.

Les procédés d'hydrocraquage selon l'invention couvrent avantageusement les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression.

On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant avantageusement à des conversions modérées, généralement inférieures à 55 % et de préférence inférieure à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 12 MPa et de préférence entre 2 MPa et 6 MPa.

On entend par hydrocraquage haute pression, un hydrocraquage conduisant avantageusement à des conversions élevées, généralement supérieures à 55 %, et fonctionnant à haute pression, généralement supérieure à 6 MPa.

Le catalyseur de la présente invention peut avantageusement être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur de la présente invention.

Dans un schéma d'hydrocraquage en deux étapes avec séparation intermédiaire entre les deux zones réactionnelles, le catalyseur selon la présente invention est avantageusement utilisé dans la deuxième zone réactionnelle, dans un ou plusieurs lits, dans un ou plusieurs réacteurs, en association ou non avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur de la présente invention.

Procédé dit "en une étape"

L'hydrocraquage en une étape, comporte avantageusement en premier lieu et de façon générale un hydroraffinage poussé qui a pour but de réaliser une hydrodésazotation et une désulfuration poussées de la charge avant que celle-ci ne soit envoyée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit, en particulier dans le cas où celui-ci comporte une zéolithe. Cet hydroraffinage poussé de la charge n'entraîne qu'une conversion limitée de la charge,

en fractions plus légères, qui reste insuffisante et doit donc être complétée sur le catalyseur d'hydrocraquage plus actif. Cependant, il est à noter qu'aucune séparation n'intervient entre les deux types de catalyseurs. La totalité de l'effluent en sortie de réacteur est avantageusement injectée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit et ce n'est qu'ensuite qu'une séparation des produits formés est réalisée. Cette version de l'hydrocraquage, encore appelée "Once Through", possède une variante qui présente avantageusement un recyclage de la fraction non convertie vers le réacteur en vue d'une conversion plus poussée de la charge.

Dans un premier mode de réalisation ou d'hydrocraquage partiel encore appelé hydrocraquage doux ou modéré, le niveau de conversion est avantageusement inférieur à 55 % et de préférence inférieure à 40%. Le catalyseur selon l'invention est alors avantageusement employé à une température en général supérieure ou égale à 230 °C et de préférence à 300 °C, généralement d'au plus 480 °C, et souvent comprise entre 350 et 450 °C. La pression est avantageusement supérieure à 2 MPa et de préférence 3 MPa, elle est inférieure à 12 MPa et de préférence inférieure à 10 MPa. La quantité d'hydrogène est au minimum avantageusement de 100 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence comprise entre 200 et 3000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 0,15 et 10 h^{-1}. Dans ces conditions, les catalyseurs selon la présente invention présentent une meilleure activité en conversion, en hydrodésulfuration et en hydrodésazotation que les catalyseurs commerciaux.

Dans un second mode de réalisation, l'hydrocraquage est réalisé à haute pression (pression totale supérieure à 6 MPa), le niveau de conversion est alors avantageusement supérieur à 55 %. Le procédé selon l'invention opère alors à une température avantageusement supérieures ou égales à 230 °C et de préférence comprises entre 300 et 480 °C et de manière très préférée entre 300 et 440 °C, à une pression supérieure à 5 MPa et de préférence supérieure à 7 MPa, de manière très préférée, supérieure à 10 MPa et de manière plus préférée, supérieure à 12 MPa, à une quantité d'hydrogène au minimum de 100Nl/l de charge et de préférence comprise entre 200 et 3000 Nl/l d'hydrogène par litre de charge et à une vitesse volumique horaire comprise en général entre 0,15 et 10 h^{-1}.

Mode de réalisation : Procédé deux étapes

L'hydrocraquage en deux étapes, comporte avantageusement une première étape qui a pour objectif, comme dans le procédé "une étape", de réaliser l'hydroraffinage de la

charge, mais aussi d'atteindre une conversion de cette dernière de l'ordre en général de 40 à 60 %. L'effluent issu de la première étape subit ensuite avantageusement une séparation (distillation) appelée le plus souvent séparation intermédiaire, qui a pour objectif de séparer les produits de conversion de la fraction non convertie. Dans la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes, seule la fraction de la charge non convertie lors de la première étape, est traitée. Cette séparation permet à un procédé d'hydrocraquage deux étapes d'être plus sélectif en distillat moyen (kérosène + diesel) qu'un procédé en une étape. En effet, la séparation intermédiaire des produits de conversion évite leur "sur-craquage" en naphta et gaz dans la deuxième étape sur le catalyseur d'hydrocraquage. Par ailleurs, il est à noter que la fraction non convertie de la charge traitée dans la deuxième étape contient en général de très faibles teneurs en soufre et NH_3 ainsi qu'en composés azotés organiques, en général moins de 20 ppm poids voire moins de 10 ppm poids.

Les catalyseurs utilisés dans la deuxième étape des procédés d'hydrocraquage en deux étapes sont de préférence les catalyseurs à base d'éléments du groupe VIII nobles, de manière encore plus préférée les catalyseurs à base de platine et/ou de palladium.

Dans le cas où le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule en deux étapes, les catalyseurs selon l'invention sont avantageusement utilisés dans la deuxième étape.

Selon un premier mode de réalisation, le procédé de la présente invention peut avantageusement être employé pour l'hydrocraquage partiel, c'est à dire doux ou modéré, avantageusement dans des conditions de pression modérée, de coupes par exemple de type distillats sous vide fortement chargées en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraitées. Dans ce mode d'hydrocraquage le niveau de conversion est inférieur à 55 % et de préférence inférieure à 40%. Le catalyseur de la première étape peut avantageusement être tout catalyseur d'hydrotraitement connu de l'homme du métier. Ce catalyseur d'hydrotraitement comprend avantageusement une matrice de préférence à base d'alumine et au moins un métal ayant une fonction hydrogénante. La fonction d'hydrotraitement est assurée par au moins un métal ou composé de métal, seul ou en combinaison, choisi parmi les métaux du groupe VIII et du groupe VIB, tels que choisis parmi le nickel, le cobalt, le molybdène et le tungstène notamment. De plus, ce catalyseur peut contenir éventuellement du phosphore et éventuellement du bore.

La première étape se déroule avantageusement à une température de 350-460 °C, de préférence 360-450 °C, une pression totale d'au moins 2 MPa; et de préférence 3 MPa, une vitesse volumique horaire de 0,1-5h^{-1} et de préférence 0,2-2h^{-1} et avec une quantité d'hydrogène d'au moins 100 Nl/Nl de charge, et de préférence 260-3000 Nl/Nl de charge.

Pour l'étape de conversion avec le catalyseur selon l'invention (ou seconde étape), les températures sont avantageusement supérieures ou égales à 230 °C et souvent comprises entre 300 et 480 °C, de préférence entre 330° C et 450° C. La pression est avantageusement d'au moins 2 MPa et de préférence 3 MPa, elle est inférieure à 12 MPa et de préférence inférieure à 10 MPa. La quantité d'hydrogène est avantageusement au minimum de 100Nl/l de charge et de préférence comprise entre 200 et 3000 Nl/l d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est avantageusement comprise en général entre 0,15 et 10 h^{-1}. Dans ces conditions, les catalyseurs de la présente invention présentent une meilleure activité en conversion, en hydrodésulfuration, en hydrodésazotation et une meilleure sélectivité en distillats moyens que les catalyseurs commerciaux. La durée de vie des catalyseurs est également améliorée dans la plage de pression modérée.

Selon un autre mode de réalisation en deux étapes, le catalyseur selon la présente invention peut être employé pour l'hydrocraquage dans des conditions de pression élevées d'au moins 6 MPa. Les coupes traitées sont par exemple de type distillats sous vide fortement chargés en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraités. Dans ce mode d'hydrocraquage le niveau de conversion est supérieur à 55 %. Dans ce cas, le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule avantageusement en deux étapes, le catalyseur selon l'invention étant utilisé dans la deuxième étape.

Le catalyseur de la première étape peut avantageusement être tout catalyseur d'hydrotraitement connu de l'homme du métier. Ce catalyseur d'hydrotraitement comprend avantageusement une matrice de préférence à base d'alumine et au moins un métal ayant une fonction hydrogénante. La fonction d'hydrotraitement est assurée par au moins un métal ou composé de métal, seul ou en combinaison, choisi parmi les métaux du groupe VIII et du groupe VIB, tels que choisis parmi le nickel, le cobalt, le molybdène et le tungstène notamment. De plus, ce catalyseur peut contenir éventuellement du phosphore et éventuellement du bore.

La première étape se déroule avantageusement à une température de 350-460 °C, de préférence 360-450 °C, une pression supérieure à 3 MPa, une vitesse volumique horaire de 0,1-5 h^{-1} et de préférence 0,2-2 h^{-1} et avec une quantité d'hydrogène d'au moins 100 Nl/Nl de charge, et de préférence 260-3000 Nl/Nl de charge.

Pour l'étape de conversion avec le catalyseur selon l'invention (ou seconde étape), les températures sont avantageusement supérieures ou égales à 230 °C et souvent comprises entre 300 et 480 °C et de préférence entre 300 et 440 °C. La pression est avantageusement supérieure à 5 MPa et de préférence supérieure à 7 MPa, de manière très préférée, supérieure à 10 MPa et de manière plus préférée, supérieure à 12 MPa. La

quantité d'hydrogène est au minimum avantageusement de 10 0Nl/l de charge et de préférence comprise entre 200 et 3000 Nl/l d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est avantageusement comprise en général entre 0,15 et 10 h^{-1}.

Dans ces conditions, les catalyseurs de la présente invention présentent une meilleure activité en conversion et une meilleure sélectivité en distillats moyens que les catalyseurs commerciaux, même pour des teneurs en zéolithe considérablement plus faibles que celles des catalyseurs commerciaux.

Dans un procédé de production d'huiles utilisant avantageusement le procédé d'hydrocraquage selon l'invention, il est opéré selon l'enseignement du brevet US-A-5 525 209 avec une première étape d'hydrotraitement dans de conditions permettant d'atteindre un effluent ayant un indice de viscosité de 90-130 et une teneur réduite en azote et en composés polyaromatiques. Dans une étape suivante d'hydrocraquage, l'effluent est avantageusement traité selon l'invention et de façon à ajuster la valeur de l'indice de viscosité à celle souhaitée par l'exploitant.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 :

Préparation :

- d'un catalyseur d'hydrocraquage C1 (conforme à l'invention) contenant

une zéolithe COK-7 et une silice-alumine

- d'un catalyseur d'hydrocraquage C2 (conforme à l'invention) contenant

une zéolithe COK-7, une zéolithe ZBM-30 et une silice-alumine

- d'un catalyseur C3 (non conforme à l'invention) contenant la silice-alumine seule

- et d'un catalyseur C4 (non conforme à l'invention) contenant une zéolithe Y et une silice-alumine

La zéolithe COK-7 est synthétisée selon le brevet EP 1 702 888 A1 avec le structurant organique triéthylènetétramine. Puis elle est soumise à une calcination à 550 °C sous flux d'air sec durant 12 heures. La zéolithe H-COK-7 (forme acide) ainsi obtenue possède un rapport Si/Al de 52 et un rapport Na/Al inférieur à 0,002.

La zéolithe ZBM-30 est synthétisée selon le brevet BASF EP-A-46504 avec le structurant organique triéthylènetétramine. Puis elle est soumise à une calcination à 550 °C sous flux d'air sec durant 12 heures. La zéolithe H-ZBM-30 (forme acide) ainsi obtenue possède un rapport Si/Al de 45 et un rapport Na/Al inférieur à 0,001.

On prépare un précurseur de silice-alumine SA1 de la façon suivante : On prépare un hydrate d'alumine selon les enseignements du brevet US-A-3 124 418. Après filtration, le précipité (P1) fraîchement préparé est mélangé avec une solution d'acide silicique préparé par échange sur résine décationisante. Les proportions des deux solutions sont ajustées de manière à atteindre une composition de 70 % Al_2O_3- 30 % SiO_2 sur le solide final. Ce mélange est rapidement homogénéisé dans un broyeur colloïdal commercial en présence d'acide nitrique de façon que la teneur en acide nitrique de la suspension en sortie de broyeur soit de 8 % rapportée au solide mixte silice-alumine. Puis, la suspension (P2) est séchée classiquement dans un atomiseur de manière conventionnelle de 300°C à 60°C. La poudre ainsi préparée est mise en forme dans un bras en Z en présence de 8 % d'acide nitrique par rapport au produit anhydre. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés E1 contenant 100% de silice-alumine ainsi obtenus sont séchés à 150°C, puis calcinés à 550°C, puis calcinés à 750°C en présence de vapeur d'eau.

On mélange ensuite 5 g de zéolithe COK-7 décrite plus haut et 15 g du précurseur de la silice-alumine P2 décrit plus haut. Ce mélange se fait avant l'introduction dans l'extrudeuse. La poudre de zéolithe est préalablement mouillée et ajouté à la suspension de matrice en présence d'acide nitrique à 66 % (7 % poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés E2 contiennent 20 %poids de zéolithe COK-7 et 80 % de silice-alumine.

On mélange ensuite 3 g de zéolithe COK-7, 2g de ZBM-30 décrite plus haut et 15 g du précurseur de la silice-alumine P2 décrit plus haut. Ce mélange se fait avant l'introduction dans l'extrudeuse. La poudre de zéolithe est préalablement mouillée et ajouté à la suspension de matrice en présence d'acide nitrique à 66 % (7 % poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les

extrudés E3 contiennent 20% poids de zéolithe (60% COK-7+ 40% ZBM-30) et 80% de silice-alumine.

Les extrudés E1,E2 et E3 sont ensuite imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, séchés une nuit à 120 °C sous air et enfin calcinés sous air à 550 °C. Les teneurs pondérales en oxydes des catalyseurs C1, C2 et C3 ainsi obtenus sont de 3,0 % de NiO, 14,0 % de MoO_3 et 4,6 % de P_2O_5.

Le catalyseur C4 est identique au catalyseur C1 avec la zéolithe Y à la place de la zéolithe COK-7. La zéolithe Y utilisé est une zéolithe commerciale de référence CBV780 (Zeolyst International). Elle possède un rapport Si/Al de 43.5 et un rapport Na/Al inférieur à 0,004.

Exemple 2

Evaluation des catalyseurs en hydrocraquage d'un distillat sous vide

Les catalyseurs C1, C2, C3 et C4 sont évalués en hydrocraquage d'un distillat sous vide dans les conditions de l'hydrocraquage à conversion élevée (60-100%). La charge pétrolière est un distillat sous vide hydrotraité dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Densité (20/4) 0,8610
- Soufre (ppm poids) 12
- Azote (ppm poids) 4
- Distillation simulée :
  - Point initial 180 °C
  - Point 10 % % 275 °C
  - Point 50 % % 443 °C
  - Point 90 % % 537 °C
  - Point final 611 °C

Cette charge a été obtenue par hydrotraitement d'un distillat sous vide sur un catalyseur HR448 vendu par la société AXENS comprenant un élément du groupe VIB et un élément du groupe VIII déposés sur alumine.

On ajoute à la charge hydrotraitée un composé soufré précurseur de H_2S (DMDS) et un composé azoté précurseur de NH_3 (aniline) afin de simuler les pressions partielles d'H_2S et d'NH_3 présente dans la deuxième étape d'hydrocraquage. La charge est ainsi additivée de

2,5 % de soufre et de 1400 ppm d'azote. La charge ainsi préparée est injectée dans l'unité de test d'hydrocraquage qui comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel ont été introduits 50 ml de catalyseur C1, C2 ou C3. Avant injection de la charge, le catalyseur est sulfuré par un mélange gazole + DMDS + aniline jusqu'à 320 °C. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée. Les conditions opératoires de l'unité de test sont les suivantes :

- Pression totale 14,9 MPa
- Catalyseur 50 ml
- Température ajustée pour obtenir la conversion désirée
- Débit d'hydrogène 50 Nl/h
- Débit de charge 50 cm^3/h

Les performances catalytiques sont exprimées par la température qui permet d'atteindre un niveau de conversion brute de 80 % et par la sélectivité brute en distillats moyen 150-380 °C. Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

La conversion brute CB est prise égale à :

$$CB = \%\ \text{poids de } 380\ °C^- \text{ de l'effluent}$$

La sélectivité brute SB en distillat moyen est prise égale à :

$$SB = 100 \times \frac{\text{poids de la fraction } (150 - 380\ °C) \text{ de l'effluent}}{\text{poids de la fraction } 380\ °C^- \text{ de l'effluent}}$$

Les distillats moyens obtenus sont composés de produits ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 380 °C.

Dans le Tableau 1 qui suit, on a reporté la température de réaction et la sélectivité brute pour les catalyseurs C1 et C2.

Le Tableau 1 met en évidence que l'ajout de COK-7 à la silice-alumine permet d'améliorer à la fois l'activité du catalyseur et la sélectivité en DM.

Tableau 1 : Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage haute conversion brute (80 %)

Référence	Composition	T(°C)	Sélectivité brute en distillat moyen (150-380 °C) (% poids)
C3	NiMoP/SiO2 – Al_2O_3	396	67,1
C1	NiMoP/COK-7+ SiO2 - Al_2O_3	388	68,1
C2	NiMoP/COK-7 + ZBM-30 SiO2 – Al_2O_3	388	68,6

Le Tableau 2 met en évidence que l'ajout de COK-7 à la silice-alumine en comparaison à la zéolithe Y permet d'améliorer la sélectivité en distillat moyen à iso-conversion.

Tableau 2 : Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage haute conversion brute (80 %)

Référence	Composition	T(°C)	Sélectivité brute en distillat moyen (150-380 °C) (% poids)
C1	NiMoP/COK-7+ SiO_2 - Al_2O_3	388	68,6
C4	NiMoP/Y+ SiO_2 – Al_2O_3	380	66,2

REVENDICATIONS

1. Catalyseur comprenant au moins au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et les métaux du groupe VIII et un support comprenant au moins une silice-alumine, et au moins une zéolithe COK-7 seule, ou en mélange avec au moins une zéolithe ZBM-30.

2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel ladite zéolithe COK-7 est synthétisée en présence du structurant organique triethylènetétramine.

3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ladite zéolithe ZBM-30 est synthétisée en présence du structurant organique triethylènetétramine.

4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit support comprend également au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON, FER, MTT.

5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ladite silice-alumine contient une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice, ladite silice - alumine présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m^2/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g.
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rhô, chi, eta, gamma, kappa, thêta et delta.

6. Catalyseur selon la revendication 5 dans lequel les métaux du groupe VIII sont choisis parmi le platine et le palladium.

7. Catalyseur selon la revendication 6 dans lequel les métaux du groupe VIII sont choisis parmi le fer, le cobalt et le nickel.

8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel les métaux du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène.

9. Catalyseur selon l'une des revendications 6 à 8 dans lequel la teneur en élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 60 % poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

10. Procédé d'hydrocraquage mettant en oeuvre le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9.

11. Procédé d'hydrocraquage selon la revendication 10 dans lequel le procédé est dit en une étape.

12. Procédé d'hydrocraquage selon la revendication 10 dans lequel le procédé est dit en deux étapes.

13. Procédé d'hydrocraquage selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel il opère dans des conditions d'hydrocraquage modéré, à des températures supérieures ou égales à 230 °C, à une pression d'au moins 2 MPa et inférieure à 12 MPa, à une quantité d'hydrogène

au minimum de 100 Nl/l de charge et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,15 et 10 h^{-1}.

14. Procédé d'hydrocraquage selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel il opère dans des conditions d'hydrocraquage haute pression, à une température supérieure ou égale à 230 °C, à une pression supérieure à 5 MPa, à une quantité d'hydrogène au minimum de 100 Nl/l de charge et à une vitesse volumique horaire comprise en général entre 0,15 et 10 h^{-1}.

15. Procédé d'hydrocraquage l'une des revendications 10 à 14 dans lequel les charges sont des essences, des kérosènes, des gas-oils, des gas-oils sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques et leurs mélanges.