

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/093225 A1

(43) Date de la publication internationale
27 juin 2013 (27.06.2013)

W I P O I P C T

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 29/14 (2006.01) **C10G 47/20** (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 12/000481

(22) Date de dépôt international :
23 novembre 2012 (23.11.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1104022 22 décembre 2011 (22.12.2011) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 et
4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex
(FR).

(72) Inventeurs : BONDUELLE, Audrey; 0016 ail des
Erables, F-69340 Francheville (FR). GUILLON, Emma-
nuelle; 0048 rue Charles de Gaulle, F-69390 Vourles (FR).
ROY-AUBERGER, Magalie; 0625, rue du Bas Vermelle,
F-38300 Nivolas-Vermelle (FR).

(74) Mandataire : NGUYEN, Jean-Paul; IFP Energies Nou-
velles, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Mal-
maison 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, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues (règle 48.2.h))

(54) Title : CATALYST INCLUDING AT LEAST ONE NU-86 ZEOLITE, AT LEAST ONE USY ZEOLITE, AND A POROUS INORGANIC MATRIX, AND METHOD FOR THE HYDROCONVERSION OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS USING SAID CATALYST

(54) Titre : CATALYSEUR COMPRENANT AU MOINS UNE ZEOLITHE NU-86, AU MOINS UNE ZEOLITHE USY ET UNE MATRICE MINÉRALE POREUSE ET PROCÉDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES HYDROCARBONÉES UTILISANT CE CATALYSEUR

(57) Abstract : The invention relates to a catalyst including at least one metal selected from the group consisting of metals from Group VIB and Group VIII of the periodic table, alone or in a mixture, and a support including at least one NU-86 zeolite, at least one Y zeolite, and at least one porous inorganic matrix containing at least aluminum and/or at least silicon. The invention also relates to a method for the hydrocracking of hydrocarbon feedstocks using said catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe NU-86, au moins une zéolithe Y et au moins une matrice minérale poreuse contenant au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium. L'invention concerne également un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées mettant en œuvre ledit catalyseur.



WO 2013/093225 A1

**CATALYSEUR COMPRENANT AU MOINS UNE ZEOLITHE NU-86, AU MOINS UNE ZEOLITHE
USY ET UNE MATRICE MINERALE POREUSE ET PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE
CHARGES HYDROCARBONEES UTILISANT CE CATALYSEUR**

L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé clé 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 demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles.

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 m².g⁻¹ généralement) présentant une acidité importante, telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-aluminés amorphes 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, mise en œuvre en présence de soufre.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs, travaillant à température en général élevée (supérieure ou égale à 390°C), et à vitesse spatiale d'alimentation faible (la W_H exprimée en volume de charge à traiter par unité de volume de catalyseur et par heure est généralement inférieure ou égale à 2 h⁻¹) mais dotés d'une très bonne sélectivité en distillats moyens. Inversement, une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs actifs mais présentant de moins bonnes sélectivités en distillats moyens. Le développement de catalyseur actif et sélectif demeure un axe majeur d'amélioration des procédés d'hydrocraquage.

En fonction des conditions opératoires et de la nature des charges à convertir, les catalyseurs conventionnels de l'hydrocraquage catalytique peuvent être constitués de supports faiblement acides. Dans les supports modérément acides, on trouve la famille des silice-aluminés. 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 0,005 % 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 des zéolithes présentent quant à eux une activité catalytique supérieure à celles des silice-aluminés amorphes, mais présentent souvent des sélectivités en produits légers qui sont plus élevées.

L'art antérieur fait état de nombreuses demandes de brevets. On peut citer, sans être exhaustif, les brevets relatifs à l'utilisation de zéolithes USY (Ultra-stable-Y) (US 5.171.422) ou de zéolithe Beta (US 6.524.470, US 6.231.750).

La demande de brevet FR 2 755 958 décrit également l'utilisation d'un catalyseur comprenant au moins une matrice et la zéolithe NU-86 et au moins une phase active dans un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées.

Certains brevets sont en outre relatifs à l'utilisation de catalyseurs dits composites associant une zéolithe et une silice-alumine tel que par exemple les brevets US 4.419.271 et US 6.902.664. Ces associations permettent d'ajuster en partie, l'activité et/ou la sélectivité des catalyseurs d'hydrocraquage.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur sur de nombreuses zéolithes et solides microporeux l'ont conduit à découvrir que, un catalyseur composé d'au moins une zéolithe NU-86, et d'au moins une zéolithe Y et une matrice minérale poreuse contenant au moins de l'aluminium ou au moins du silicium permettent d'améliorer l'activité convertissante des catalyseurs conventionnels d'hydrocraquage tout en augmentant ainsi le rendement en distillats moyens.

Plus particulièrement, un objet de la présente invention concerne un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe NU-86, au moins une zéolithe Y et au moins une matrice minérale poreuse contenant au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium.

Un autre objet de la présente invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées utilisant ledit catalyseur.

Un avantage de la présente invention est de fournir un catalyseur spécifique et un procédé d'hydroconversion de charges hydrocarbonées utilisant ledit catalyseur permettant d'augmenter les rendements en distillats moyens.

Description détaillée du catalyseur

Le catalyseur selon la présente invention comprend et est de préférence constitué par au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe NU-86, au moins une zéolithe Y et au moins une matrice minérale poreuse comprenant au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium.

Conformément à l'invention, le support dudit catalyseur comprend et est de préférence constitué d'au moins une zéolithe NU-86, au moins une zéolithe Y et au moins une matrice minérale poreuse

contenant au moins de l'aluminium ou au moins du silicium.

- la zéolithe NU-86

La zéolithe NU-86 sous forme hydrogène, désignée par H-NU-86 et obtenue par calcination et/ou échanges ioniques de la zéolithe NU-86 brute de synthèse ainsi que son mode de préparation est décrite dans le brevet EP-0463768 A2. Ladite zéolithe NU-86 est caractérisée par des données structurales de diffraction des rayons X défini par Casci et al. dans la demande de brevet EP463.768.

La zéolithe NU-86 est généralement synthétisée en présence de cations sodium et d'un structurant organique qui est soit l'octaméthonium dibromure soit le nonaméthonium di bromure.

La zéolithe NU-86 contient du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium, le bore, le germanium, de préférence T est l'aluminium.

La zéolithe NU-86 n'a pas de type structural défini, selon les règles de IZA (International Zeolite Association).

Le type structural de cette zéolithe n'a pas encore été officiellement attribué par la commission de synthèse de IZA (International Zeolite Association). Cependant, suite aux travaux publiés au 9ieme Congrès International sur les Zéolithes par J.L. Casci, P.A. Box et M.D. Shannon ("Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montréal 1992, Eds R. Von Ballmoos et al., 1993 by Butterworth) il apparaît que, d'après ses propriétés :

- la zéolithe NU-86 possède un système microporeux tridimensionnel;
 - ce système microporeux tridimensionnel est constitué de canaux droits dont l'ouverture de pore est délimitée par 11 atomes T (atomes tétraédriques : Si, Al, Ga, Fe.), de canaux droits délimités alternativement par des ouvertures à 10 et 12 atomes T et des canaux sinusoïdaux aussi délimités de façon alternative par des ouvertures à 10 et 12 atomes T.
- On entend par le terme ouverture de pores à 10, 11 ou 12 atomes tétraédriques (T) des pores constitués de 10, 11 ou 12 atomes d'oxygènes.

La zéolithe NU-86 comprise dans le catalyseur selon l'invention, est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène (H^+), la teneur en sodium étant de préférence telle que le rapport atomique Na/T est inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, de manière encore plus préférée inférieur à 1%.

La zéolithe NU-86 utilisée selon l'invention possède un ratio molaire Si / T inférieur à 150, de préférence inférieur à 100, de manière préférée inférieure à 50, de manière très préférée inférieure à 35, de manière plus préférée inférieure à 20 et de manière encore plus préférée, inférieure à 15.

Le rapport Si/Al peut être obtenu à la synthèse, sans traitement de modification a posteriori. Il peut également être obtenu par les techniques de désalumination connues de l'homme de l'art telle que par exemple un vapotraitement c'est-à-dire un traitement thermique sous vapeur d'eau et/ou un traitement acide. La demande de brevet EP 0.939.673 décrit des modes de réalisation de désalumination de la zéolithe NU-86.

De préférence, la NU-86 utilisée dans l'invention ne subit pas d'étape de désalumination, avant sa mise en forme au sein du support du catalyseur selon la présente invention.

- la zéolithe Y

La zéolithe Y est de type structural FAU défini selon les règles de IZA. Les zéolithes Y utilisées généralement dans les catalyseurs d'hydrocraquage sont fabriquées par modification de zéolithes Na-Y disponibles commercialement. Cette modification permet d'aboutir à des zéolithes dites stabilisées, ultra-stabilisées ou encore désaluminées, désilicées. Cette modification peut être réalisée par l'une au moins des techniques de désalumination, et par exemple par un traitement hydrothermal, par l'attaque acide ou par un traitement de désilication (traitement basique). Les zéolithes sont préparées selon les techniques généralement utilisées par la désalumination. Le ou les traitements successifs de modification des zéolithes Y ont pour objectif d'adapter l'acidité et la mésoporosité de la zéolithe. Des exemples de type de modification de zéolithes sont décrits dans le livre de C.Marcilly, Catalyse acido-basique, éditions Technip 2003.

L'opération d'attaque acide consiste par exemple à mettre la zéolithe au contact d'une solution aqueuse d'un acide minéral. La sévérité de l'attaque acide est ajustée par la concentration en acide, la durée et la température. Réalisé sur une zéolithe traitée hydrothermiquement, ce traitement a pour effet d'éliminer les espèces aluminiques extraites de la charpente et qui bouchent la microporosité du solide.

Les caractéristiques de la zéolithe Y utilisées dans l'invention sont avantageusement :

- un rapport atomique global Si/Al compris entre environ 2,5 et 100 et de manière préférée entre environ 2,5 et 80, encore plus préférée entre 3 et 50 et encore plus préférée entre 5 et 25,
- une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C,
- un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre 24,58 Å et 24,20 Å et de manière préférée entre 24,38 Å et 24,24 Å,
- une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 300 m²/g et de préférence supérieure à 400 m²/g de manière préférée supérieure à 500 m²/g et de manière plus préférée supérieure à 700 m²/g.

- un volume mésoporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur à $0,05 \text{ ml.g}^{-1}$, de préférence supérieur à $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$, et de manière préférée supérieur à $0,10 \text{ ml.g}^{-1}$ et de manière encore plus préférée supérieur à $0,13 \text{ ml.g}^{-1}$.

En outre, la zéolithe Y utilisée selon l'invention est de préférence partiellement amorphe et est préparée selon les techniques généralement utilisées pour la désalumination ou désilication, à partir de zéolithes Y disponibles commercialement. De préférence, la zéolithe Y comprise dans le support du catalyseur selon l'invention est une zéolithe désaluminée appelée USY.

La zéolithe USY désaluminée utilisée selon l'invention peut éventuellement et de préférence présenter une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de manière préférée supérieure à 15%, et de manière encore plus préférée supérieure à 20% poids par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe.

Ladite zéolithe Y entrant dans la composition du catalyseur selon l'invention est 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 conduisent à la forme hydrogène des dites zéolithes. Ce traitement peut être opéré avant la modification des zéolithes (désalumination, steaming, désilication...) ou bien après la modification des dites zéolithes.

Ladite zéolithe Y utilisée selon l'invention est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène (H^+). Le rapport atomique Na/T est généralement inférieur à 10% et de préférence inférieur à 5% et de manière encore plus préférée inférieur à 1%.

Une zéolithe Y préférée utilisée selon l'invention est une zéolithe Y ayant subi un traitement hydrothermal particulier tel que décrit dans la demande de brevet US-A-5 601 798. Ledit traitement a pour effet d'accroître la mésoporosité des zéolithes Y, USY, VUSY et SDUSY, lesquelles zéolithes sont particulièrement intéressantes en combinaison avec la zéolithe Y et la matrice minérale poreuse comprenant au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium décrite plus haut.

- La matrice minérale poreuse

Conformément à l'invention, la matrice minérale poreuse entrant dans la composition du support du catalyseur selon l'invention comprend au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium.

De préférence, ladite matrice comprend au moins un oxyde d'aluminium ou au moins un oxyde de silicium. Ladite matrice peut avantageusement être acide ou non. Ladite matrice peut avantageusement être mésostructurée ou non.

Ladite matrice minérale poreuse peut avantageusement être choisie parmi les alumines de transition, les alumines dopées, de préférence au phosphore, au bore et/ou au fluor, la silicalite et les silices, les

alumine-silicates, de préférence amorphe ou mal cristallisée, les tamis moléculaires cristallisés non zéolithiques tels que les silicoaluminophosphates, les aluminophosphates, les ferrosilicates, les silicoaluminates de titane, les borosilicates, les chromosilicates et les aluminophosphates de métaux de transition, seuls ou en mélange.

Dans le cas où ladite matrice minérale poreuse est choisie parmi les aluminosilicates, de préférence amorphe ou mal cristallisée, les tamis moléculaires cristallisés non zéolithiques tels que les silicoaluminophosphates, les aluminophosphates, les ferrosilicates, les silicoaluminates de titane, les borosilicates, les chromosilicates et les aluminophosphates de métaux de transition, les aluminosilicates dopées, de préférence au phosphore, au bore et/ou au fluor, ladite matrice est acide. Toute silice-alumine connue ou tout aluminosilicate connu de l'homme de l'art convient pour l'invention.

Dans le cas où ladite matrice minérale poreuse est choisie parmi les aluminosilicates, de préférence amorphe ou mal cristallisée, les tamis moléculaires cristallisés non zéolithiques tels que les silicoaluminophosphates, les aluminophosphates, les ferrosilicates, les silicoaluminates de titane, les borosilicates, les chromosilicates et les aluminophosphates de métaux de transition, les aluminosilicates dopées, de préférence au phosphore, au bore et/ou au fluor, ladite matrice est acide. Toute silice-alumine connue ou tout aluminosilicate connu de l'homme de l'art convient pour l'invention.

La matrice minérale poreuse acide peut également avantageusement renfermer, en plus d'au moins un des composés oxydes cités ci-dessus, au moins une argile simple synthétique ou naturelle de type phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ou phyllosilicate 3:1 trioctaédrique telles que la kaolinite, l'antigorite, la chrysotile, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, le talc, l'hectorite, la saponite, la laponite. Ces argiles peuvent être éventuellement délaminnées.

Ladite matrice minérale poreuse contient de préférence une teneur en impuretés cationiques 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. La matrice contient de préférence une teneur en impuretés anioniques inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

Dans le cas où ladite matrice minérale poreuse comprend au moins du silicium, la teneur massique pondérale en SiO_2 dans ladite matrice minérale poreuse est avantageusement comprise entre 1% et 99% poids, de préférence entre 5% et 95% poids, de manière préférée entre 10 % et 90 % poids, de manière plus préférée entre 10 et 50 % poids et de manière encore plus préférée, entre 20 et 50% poids.

De préférence, ladite matrice minérale poreuse est choisie parmi l'alumine et la silice alumine.

Le support du catalyseur selon l'invention présente avantageusement un volume poreux compris entre 0,1 et 1,2 ml/g et de préférence compris entre 0,2 et 1 ml/g. La surface spécifique dudit support est avantageusement comprise entre 50 et 1000 m^2/g et de préférence entre 100 et 600 m^2/g . Ledit support est mis en forme de telle sorte qu'il se présente avantageusement sous forme de billes,

d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, ledit support se présente sous forme de billes ou d'extrudés.

- La fonction hydrogénante

Le catalyseur selon l'invention comprend en outre au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seul ou en mélange.

Les métaux du groupe VIB et du groupe VIII peuvent être présent au moins en partie sous la forme choisie parmi la forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

Les métaux du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi les métaux nobles ou non nobles, de préférence parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine seul ou en mélange et de manière préférée, lesdits métaux du groupe VIII sont choisis parmi le nickel, le cobalt et le fer, le platine et le palladium pris seul ou en mélange.

Les métaux du groupe VIII non nobles sont de préférence choisis parmi le nickel, le cobalt et le fer.

Les métaux du groupe VIII nobles sont de préférence choisis parmi le platine et le palladium pris seul ou en mélange.

Les métaux du groupe VIB sont de préférence choisis parmi le tungstène et le molybdène pris seul ou en mélange.

D'une manière avantageuse, on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, les associations préférées sont : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, cobalt-tungstène, nickel-tungstène et encore plus avantageusement nickel-molybdène et nickel-tungstène.

De préférence, ledit catalyseur comprend au moins un métal hydro-déshydrogénant du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII.

Dans le cas où le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VIB est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 10 et 35 % en poids et de manière très préférée entre 15 et 30 % en poids et la teneur en métal non noble du groupe VIII est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 1 et 8 % en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6 % en poids.

Dans le cas où le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIII noble, la teneur en métal noble du groupe VIII est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,05 et 5 % en poids

par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 0,1 et 2 % en poids et de manière très préférée entre 0,1 et 1 % en poids.

Le catalyseur selon l'invention peut également éventuellement comprendre au moins un élément du groupe VIIA, de préférence choisi parmi le chlore et le fluor seul ou en mélange.

De préférence, ledit catalyseur comprend éventuellement une teneur en élément du groupe VIIA comprise entre 0 à 10%, de préférence entre 0,1 à 8% et de manière plus préférée entre 0,1 à 5% poids de l'élément métallique par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Le catalyseur selon la présente invention peut également éventuellement comprendre des promoteurs de la phase active, de préférence choisis parmi les éléments dopants et les composés organiques. Lesdites entités peuvent avantageusement être ajoutées à différentes étapes de la préparation du catalyseur selon l'invention.

- Les éléments dopants

Le catalyseur selon la présente invention peut également éventuellement comprendre au moins un élément dopant choisi parmi le bore, le silicium et le phosphore seul ou en mélange. On entend par élément dopant, un élément ajouté, qui en lui-même ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique du catalyseur.

Ledit catalyseur comprend éventuellement une teneur en élément dopant comprise entre 0 à 10 %, de préférence entre 0,5 à 8 % et de manière plus préférée entre 0,5 à 6 % poids en oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur. La teneur en silicium, élément dopant, n'est pas prise en compte dans la teneur totale en silicium dans la zéolithe ou dans la matrice.

Ledit élément dopant peut être avantageusement introduit seul ou en mélange lors de la synthèse dudit support utilisé dans l'invention. Il peut également être introduit par imprégnation du support après mise en forme, avant ou après séchage, avant ou après calcination.

Le bore, le silicium et/ou le phosphore peuvent être dans la matrice minérale poreuse, ou dans les zéolithes ou sont de préférence déposés sur le catalyseur et alors principalement localisés sur ladite matrice minérale poreuse.

L'élément dopant introduit, et en particulier le silicium, principalement localisé sur ladite matrice du support peut 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.

- Les additifs organiques

Le catalyseur selon la présente invention peut également éventuellement comprendre au moins un additif organique. On entend par additif organique, une molécule organique, qui en elle-même ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique du catalyseur.

Les composés organiques utilisés à titre d'éléments promoteurs de la fonction hydrogénante sont de préférence choisis parmi les agents chélatants, les agents non chélatants, les agents réducteurs et les additifs connus de l'Homme du métier. Lesdits composés organiques sont avantageusement choisis parmi les mono-, di- ou polyalcools éventuellement éthérifiés, les acides carboxyliques, les sucres, les mono, di ou polysaccharides non cycliques tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose ou le sucrose, les esters, les éthers, les éthers-couronnes, les cyclodextrines et les composés contenant du soufre ou de l'azote comme l'acide nitriloacétique, l'acide éthylènediaminetetraacétique, ou la diéthylènetriamine, seuls ou en mélange.

Ledit catalyseur comprend éventuellement une teneur en additif organique comprise entre 0 à 30 %, de préférence entre 5 à 30 % et de manière plus préférée entre 10 à 30 % poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

- Le catalyseur

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

- 0,2 à 10%, de préférence de 0,2 à 8%, de préférence de 0,5 à 5% poids, d'au moins une zéolithe NU-86,
- 0,4 à 40%, de préférence de 0,5 à 30%, de préférence de 1 à 20% poids d'au moins une zéolithe Y,
- de 0,5 à 50%, de préférence de 0,5 à 40%, et de manière encore plus préférée de 0,5 à 30% d'au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII,
- 1 à 99% et de préférence 2 à 98%, de préférence de 5 à 95% d'au moins une matrice minérale poreuse comprenant au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium.

Ledit catalyseur comprend éventuellement :

- de 0 à 10 %, de préférence de 0,5 à 8 % et de manière encore plus préférée de 0,5 à 6 % poids d'oxyde d'au moins un élément dopant choisi parmi le silicium introduit en tant qu'élément dopant, le bore et le phosphore, et de préférence le bore et/ou le silicium. La teneur en silicium, élément dopant, n'est pas prise en compte dans la teneur totale en silicium dans la zéolithe ou dans la matrice.

- 0 à 10%, de préférence de 0,1 à 8% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 5% poids d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor, le pourcentage étant exprimé en pourcentage poids de l'élément métallique.
- de 0 à 30% poids et de préférence de 10 à 30 % poids d'au moins un additif organique tel que décrit ci-dessus.

- Mise en forme des supports et/ou catalyseurs

Le support peut être mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut 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 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.

La mise en forme peut être réalisée par toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier. Avantagusement, elle est obtenue par mélange des zéolithes et d'au moins une matrice minérale poreuse puis le mélange est mis en forme. Le ou les éléments hydrogénants sont introduits lors du mélange, ou de manière préférée après mise en forme. La mise en forme est suivie d'une calcination, le ou les éléments hydrogénants sont introduits avant ou après cette calcination, de préférence après.

Une des méthodes préférées selon la présente invention consiste à malaxer les poudres de zéolithes NU-86 + Y dans un gel humide pendant quelques dizaines de minutes, puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0,4 et 4 mm

Par ailleurs, ces supports mis en œuvre selon la présente invention peuvent 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. A titre d'exemple d'additifs, on peut citer notamment la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxy-ethyl-cellulose, du tall-oil, les gommes xanthiques, des agents tensio-actifs, des agents flocculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons, l'acide stéarique, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinyle, des biopolymères, le glucose, les polyéthylènes glycols, etc.

Le réglage de la porosité caractéristique des supports de l'invention est opéré partiellement lors de cette étape de mise en forme des particules de supports.

La densité de remplissage tassée des supports, après calcination, est avantageusement supérieure à $0,5 \text{ g/cm}^3$ et de manière préférée supérieure à $0,6 \text{ g/cm}^3$.

Traitements thermiques du support

Le support mis en forme est ensuite avantageusement soumis à un ou plusieurs traitements thermiques.

Ledit support subit avantageusement une étape de séchage. Ladite étape de séchage est effectuée par toute technique connue de l'homme du métier. De préférence, le séchage est effectué sous flux d'air. Ledit séchage peut également être avantageusement effectué sous flux de tout gaz oxydant, réducteur ou inerte. Le séchage est avantageusement opéré à pression réduite. De préférence, le séchage est avantageusement effectué entre 50 et 180°C , de manière préférée entre 60 et 150°C et de manière très préférée entre 80 et 130°C .

Ledit support, éventuellement séché, subit ensuite de préférence, une étape de calcination.

Ladite étape de calcination est avantageusement réalisée 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 étape de calcination peut avantageusement être effectuée après l'une quelconque des étapes de la préparation. Ladite étape de calcination peut avantageusement être effectuée 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 et durée dépendent principalement de la température maximale d'utilisation du catalyseur. De préférence, ladite étape de calcination est effectuée 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 du support

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

Ledit support peut ainsi être éventuellement soumis à un traitement hydrothermal en atmosphère confinée ou sous flux de vapeur d'eau. On entend par traitement hydrothermal en atmosphère confinée un traitement par passage à l'autoclave en présence d'eau sous une température supérieure à la température ambiante.

Dans le cas où ledit traitement hydrothermal est réalisé en atmosphère confinée, ledit support comprenant la matrice minérale poreuse et les zéolithe Y et NU-86, mis en forme peut être traité de

différentes manières. Ainsi, ledit support peut avantageusement être imprégné d'acide, préalablement à son passage dans l'autoclave, l'autoclavage étant réalisé 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 être effectuée à sec ou par immersion dudit support dans une solution aqueuse acide. 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 est avantageusement comprise entre 100 et 250°C pendant une période de temps comprise entre 30 minutes et 3 heures.

Préparation du catalyseur

La fonction hydrogénante peut être introduite en partie seulement (cas, par exemple, des associations d'oxydes de métaux des groupes VIB et VIII) ou en totalité au moment du malaxage de la zéolithe, avec le gel d'oxyde choisi comme matrice. Une partie des métaux peut être déposée avant la mise en forme sur le mélange de zéolithes.

La fonction hydrogénante peut 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 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 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. On peut choisir d'imprégner des précurseurs de Molybdène ou des précurseurs de tungstène qui contiennent du phosphore tels que les polyoxométallates de type Keggin ou Strandberg, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique.

L'imprégnation de la matrice est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final ou en plusieurs étapes à l'aide de plusieurs imprégnations successives entrecoupées d'étapes de séchage intermédiaires, par des solutions contenant un ou plusieurs métaux.

Le phosphore, le bore, le silicium en tant qu'élément dopant et l'élément choisi parmi les ions halogénures du groupe VIIA, peuvent 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 utilisera 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 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 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 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 être mises en œuvre pour obtenir le catalyseur de la présente invention.

Dans le cas où le catalyseur contient du phosphore, il est par exemple possible d'imprégner le catalyseur avec une solution contenant du phosphore, de sécher et 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, au moins un élément du groupe VIIB, sont introduits

en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de séchage intermédiaire du catalyseur est généralement effectuée à une température généralement comprise entre 60 et 250°C et une étape de calcination intermédiaire du catalyseur est généralement effectuée à une température comprise entre 250 et 600 °C.

Dans le cas où le catalyseur contient un additif organique, ledit additif organique peut être avantageusement introduit seul ou en mélange après la mise en forme et la calcination du support. Ledit additif organique peut être introduit par imprégnation avant l'imprégnation des précurseurs métalliques, en co-imprégnation, avec les précurseurs métalliques ou en post-imprégnation après imprégnation des précurseurs métalliques et éventuellement séchage du catalyseurs ainsi formé.

Afin de terminer la préparation du catalyseur, on laisse reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température avantageusement comprise entre 10 et 80°C. Ledit solide humide obtenu est avantageusement séché à une température comprise entre 60 et 150°C. Puis le solide obtenu est éventuellement calciné à une température avantageusement comprise entre 150 et 800°C.

Les sources d'éléments du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Les précurseurs du(es) métal(ux) non noble(s) du groupe VIII est/sont avantageusement choisi(s) parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates. L'hydroxycarbonate de nickel, le nitrate de nickel, le nitrate de cobalt, le carbonate de nickel ou l'hydroxyde de nickel, le carbonate de cobalt ou l'hydroxyde de cobalt sont utilisés de manière préférée.

Les précurseurs du(es) métal(ux) noble(s) du groupe VIII est/sont avantageusement choisi(s) parmi les halogénures, par exemple les chlorures, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium.

Les sources d'éléments du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier.

Par exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) et les sels correspondants. Les sources de molybdène peuvent également être tout polyoxométallate de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolyanions de type Strandberg ($P2M05O23^{6-}$), Keggin ($PM0_12O_{40}^{3-}$), Keggin lacunaire ou Keggin substitué connus de l'Homme du métier.

Par exemple, parmi les sources de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ($H_4SiW_{12}O_{40}$) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être

tout polyoxométallate de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué connus de l'Homme du métier.

La source de phosphore peut avantageusement être l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , les sels et esters correspondants ou les phosphates d'ammonium. Le phosphore peut également avantageusement être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg tel que par exemple sous la forme d'acide phosphomolybdique et de ses sels, de l'acide phosphotungstique et ses sels, lors de la synthèse de ladite matrice. Le phosphore, lorsqu'il n'est pas introduit lors de la synthèse de ladite matrice mais en post-imprégnation, peut avantageusement être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et d'un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les aminés primaires et secondaires, les aminés 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 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 également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué tel que par exemple sous la forme de l'acide boromolybdique et de ses sels, ou de l'acide borotungstique et de ses sels lors de la synthèse de ladite matrice. Le bore, lorsqu'il n'est pas introduit lors de la synthèse de ladite matrice mais en post-imprégnation, peut avantageusement être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool ou encore dans un mélange eau/ethanolamine. Le bore peut également avantageusement 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 aminés primaires et secondaires, les aminés cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

Les sources d'éléments du groupe VIIA qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou

de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6 . Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

Les composés organiques utilisés à titre d'éléments promoteurs de la fonction hydrogénante sont de préférence choisis parmi les agents chélatants, les agents non chélatants, les agents réducteurs et les additifs connus de l'Homme du métier. Lesdits composés organiques sont avantageusement choisis parmi les mono-, di- ou polyalcools éventuellement éthérifiés, les acides carboxyliques, les sucres, les mono, di ou polysaccharides non cycliques tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose ou le sucrose, les esters, les éthers, les éthers-couronnes, les cyclodextrines et les composés contenant du soufre ou de l'azote comme l'acide nitriloacétique, l'acide éthylènediaminetetraacétique, ou la diéthylenetriamine seuls ou en mélange.

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

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont 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.

De préférence, les catalyseurs selon l'invention ont 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 cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme trilobée est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

La densité de remplissage tassée des catalyseurs est supérieure à 0,65 g/cm^3 et de manière préférée supérieure à 0,75 g/cm^3 .

La mise en forme peut 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 ajouter ou retirer de l'eau pour ajuster la viscosité de la pâte à extruder. Cette étape peut 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 ajouter un composé majoritairement solide et de préférence un oxyde ou un hydrate. On utilisera de manière préférée un hydrate et de manière encore plus préférée un hydrate d'aluminium. La perte au feu de cet hydrate sera supérieure à 15 %.

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

L'extrusion peut être réalisée par n'importe quel outil conventionnel, disponible commercialement. La pâte issue du malaxage est 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 être réalisée par toute méthode connue de l'homme de métier.

Les catalyseurs ainsi obtenus sont utilisés pour la conversion de charges hydrocarbonées et en particulier par l'hydrocraquage.

Procédé d'hydrocraquage

La présente invention concerne également un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées mettant en œuvre le catalyseur selon la présente invention, ledit procédé opérant, en présence d'hydrogène, à une température supérieure à 200°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000 L/L.

De préférence, le procédé d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 250 et 480°C, de manière préférée entre 320 et 450°C, de manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 100 et 2000 L/L.

Ces conditions opératoires utilisées dans le procédé selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et

mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15%poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%poids.

Des charges très variées peuvent être traitées dans le procédé selon l'invention. Elles contiennent avantageusement au moins 20% volume et de préférence au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.

La charge hydrocarbonée utilisée dans le procédé selon la présente invention est avantageusement choisie parmi les LCO (Light Cycle Oil = gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique), les distillats atmosphériques, les distillats sous vide tels que par exemple gasoils issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch et les huiles désasphaltées, prises seules ou en mélange. La liste ci-dessus n'est pas limitative. Lesdites charges ont de préférence un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et de manière préférée supérieur à 370°C.

La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est avantageusement supérieure à 500 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm poids. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% poids, de manière préférée comprise entre 0,2 et 4% poids et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 3 % poids.

La charge peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans les procédés selon l'invention est de préférence inférieure à 1 ppm poids.

La charge peut éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm poids, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

Ladite charge hydrocarbonée peut éventuellement avantageusement contenir des métaux, en particulier du nickel et du vanadium. La teneur cumulée en nickel et vanadium de ladite charge hydrocarbonée, traitée selon le procédé d'hydrocraquage selon l'invention, est de préférence inférieure à 1 ppm poids. La teneur en asphaltènes de ladite charge hydrocarbonée est généralement inférieure à 3000 ppm, de manière préférée inférieure à 1000 ppm, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm.

Sulfuration des catalyseurs

Préalablement à l'injection de la charge et dans le cas où lesdits catalyseur comprennent des métaux non nobles, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont 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 soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'Homme du métier consiste à chauffer le catalyseur en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/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.

Lits de garde

Dans le cas où la charge contient des composés de type résines et/ou asphaltènes, il est avantageux de faire passer au préalable la charge sur un lit de catalyseur ou d'adsorbant différent du catalyseur d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement. Les catalyseurs ou lits de garde utilisés selon l'invention ont 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 cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

Afin de remédier à la présence de contaminants et ou de poisons dans la charge, les catalyseurs de garde peuvent, dans un autre mode de réalisation préféré, avoir des formes géométriques plus particulières afin d'augmenter leur fraction de vide. La fraction de vide de ces catalyseurs est comprise entre 0,2 et 0,75. Leur diamètre extérieur peut varier entre 1 et 35 mm. Parmi les formes particulières possibles sans que cette liste soit limitative, nous citons : les cylindres creux, les anneaux creux, les anneaux de Raschig, les cylindres creux dentelés, les cylindres creux crénelés, les roues de charrettes pentaring, les cylindres à multiples trous, etc..

Ces catalyseurs ou lits de garde peuvent avoir été imprégnés par une phase active ou non. De manière préférée, les catalyseurs sont imprégnés par une phase hydro-déshydrogénante. De manière très préférée, la phase CoMo ou NiMo est utilisée.

Ces catalyseurs ou lits de garde peuvent présenter de la macroporosité. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Norton-Saint-Gobain, par exemple les lits de garde MacroTrap®. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Axens dans la famille ACT : ACT077, ACT645, ACT961 ou HMC841, HMC845, HMC868 ou HMC945. Il peut être particulièrement avantageux de superposer ces

catalyseurs dans au moins deux lits différents de hauteurs variables. Les catalyseurs ayant le plus fort taux de vide sont de préférence utilisés dans le ou les premiers lits catalytiques en entrée de réacteur catalytique. Il peut également être avantageux d'utiliser au moins deux réacteurs différents pour ces catalyseurs.

Modes de réalisation

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention mettant en œuvre le catalyseur décrit ci dessus, couvre 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 à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est effectué en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage selon l'invention. Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être réalisée en une ou deux étape(s), indépendamment de la pression à laquelle ledit procédé est mis en œuvre. Il est effectué en présence d'un ou plusieurs catalyseur(s) d'hydrocraquage obtenu(s) selon l'invention, dans une ou plusieurs unité(s) réactionnelle(s) équipée(s) de un ou plusieurs réacteur(s).

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement mettre en œuvre ledit catalyseur décrit ci dessus seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, 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'hydrotraitement classique situé en amont du catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention.

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement également mettre en œuvre ledit catalyseur décrit ci dessus seul, dans un seul ou plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, 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'hydrotraitement classique situé dans un réacteur en lit fixe ou en lit bouillonnant en amont du catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention.

Le lit bouillonnant s'opère avec retrait de catalyseur usé et ajout journalier de catalyseur neuf afin de conserver une activité du catalyseur stable.

Le catalyseur décrit selon l'invention peut également avantageusement être utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydrotraitement, en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, dans un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), dans un ou plusieurs réacteur(s), en lit fixe ou en lit bouillonnant.

Procédé dit en une étape

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être mis en oeuvre dans un procédé dit en une étape.

L'hydrocraquage dit en une étape, comporte en premier lieu et de façon générale un hydrosolubilisation 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 hydrosolubilisation 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 décrit ci-dessus. 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 injectée sur ledit 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 un recyclage de la fraction non convertie vers le réacteur en vue d'une conversion plus poussée de la charge.

Le catalyseur décrit selon l'invention est donc avantageusement mis en oeuvre dans un procédé d'hydrocraquage dit en une étape, dans une zone d'hydrocraquage placée en aval d'une zone d'hydrosolubilisation, aucune séparation intermédiaire n'étant mise en oeuvre entre les deux zones.

De préférence, le catalyseur d'hydrosolubilisation utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydrosolubilisation, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydrosolubilisation classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, est un catalyseur comprenant éventuellement un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium, ledit catalyseur étant à base d'éléments du groupe VIII non nobles et éventuellement en combinaison avec des éléments du groupe VIB sur support alumine ou silice alumine et de manière encore plus préférée ledit catalyseur comprend du nickel et du tungstène.

Le catalyseur décrit selon l'invention peut également avantageusement être utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydrosolubilisation, en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydrosolubilisation classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, dans un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), dans un ou plusieurs réacteur(s).

Procédé dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être mis en oeuvre dans un procédé dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire.

Ledit procédé comporte avantageusement une zone d'hydrosolubilisation, une zone permettant l'élimination partielle de l'ammoniaque, par exemple par un flash chaud, et une zone comportant ledit catalyseur d'hydrocraquage selon l'invention. Ce procédé d'hydrocraquage de charges

hydrocarbonées en une étape pour la production de distillats moyens et éventuellement de bases huiles comporte avantageusement au moins une première zone réactionnelle d'hydroraffinage, et au moins une deuxième zone réactionnelle, dans laquelle est opéré l'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent de la première zone réactionnelle. Ce procédé comporte également avantageusement une séparation incomplète de l'ammoniaque de l'effluent sortant de la première zone. Cette séparation est avantageusement effectuée au moyen d'un flash chaud intermédiaire. L'hydrocraquage opéré en deuxième zone réactionnelle est avantageusement réalisé en présence d'ammoniaque en quantité inférieure à la quantité présente dans la charge, de préférence inférieure à 1500 ppm poids, de manière plus préférée inférieure à 1000 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 800 ppm poids d'azote.

Le catalyseur décrit selon l'invention est donc avantageusement mis en œuvre dans un procédé d'hydrocraquage dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire, dans une zone d'hydrocraquage placée en aval d'une zone d'hydroraffinage, une séparation intermédiaire d'élimination partielle de l'ammoniaque étant mise en œuvre entre les deux zones.

De préférence, le catalyseur d'hydroraffinage utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydroraffinage, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, est un catalyseur comprenant éventuellement un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium, ledit catalyseur étant à base d'éléments du groupe VIII non nobles et éventuellement en combinaison avec des éléments du groupe VIB sur support alumine ou silice alumine et de manière encore plus préférée ledit catalyseur comprend du nickel et du tungstène.

Le catalyseur décrit selon l'invention peut également avantageusement être utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydroraffinage, en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, dans un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), dans un ou plusieurs réacteur(s).

Procédé dit en deux étapes

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre dans un procédé dit en deux étapes.

L'hydrocraquage en deux étapes, comporte 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 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 distillats moyens (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 NH₃ ainsi qu'en composés azotés organiques, en général moins de 20 ppm poids voire moins de 10 ppm poids.

Les configurations de lits catalytiques en lit fixe ou en lit bouillonnant décrites dans le cas d'un procédé dit en une étape peuvent avantageusement être utilisées dans la première étape d'un schéma dit en deux étapes, que le catalyseur selon l'invention soit utilisé seul ou en association avec un catalyseur d'hydroraffinage classique.

Le catalyseur décrit selon l'invention est donc avantageusement mis en oeuvre dans un procédé d'hydrocraquage dit en deux étapes, dans la deuxième étape d'hydrocraquage placée en aval de la première étape d'hydroraffinage, une séparation intermédiaire étant mise en œuvre entre les deux zones.

Pour les procédés dits en une étape et pour la première étape d'hydroraffinage des procédés d'hydrocraquage dits en deux étapes, les catalyseurs d'hydroraffinage classique pouvant avantageusement être utilisés sont les catalyseurs comprenant éventuellement un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium, ledit catalyseur étant à base d'éléments du groupe VIII non nobles et éventuellement en combinaison avec des éléments du groupe VIB sur support alumine ou silice alumine et de manière encore plus préférée ledit catalyseur comprend du nickel et du tungstène.

Selon un premier mode de réalisation du procédé d'hydrocraquage selon l'invention, le(s) catalyseur(s) d'hydrocraquage positionné(s) dans le procédé d'hydrocraquage obtenu(s) est(sont) avantageusement utilisé(s) seul(s) ou en enchaînement, en un seul ou plusieurs lits catalytiques, en lit fixe ou en lit bouillonnant, 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 ou des catalyseurs d'hydrocraquage. Le lit bouillonnant s'opère avec retrait de catalyseur usé et ajout journalier de catalyseur neuf afin de conserver une activité du catalyseur stable.

Selon un deuxième mode de réalisation du procédé d'hydrocraquage selon l'invention, le(s) catalyseur(s) d'hydrocraquage du procédé d'hydrocraquage selon l'invention est(sont) avantageusement utilisé(s), seul(s) ou en enchaînement, en un seul ou en plusieurs lits catalytiques, dans l'une et/ou l'autre étape d'un schéma d'hydrocraquage dit en "deux étapes". Le schéma "deux étapes" est un schéma pour lequel il existe une séparation intermédiaire des effluents entre les deux zones réactionnelles. Ce schéma peut s'opérer avec ou sans recyclage liquide de la fraction non

convertie issue de la première zone réactionnelle ou de la seconde zone réactionnelle. La première zone réactionnelle opère en lit fixe ou en lit bouillonnant. Dans le cas particulier où le ou les catalyseurs d'hydrocraquage obtenu(s) selon l'invention seraient placés dans la première zone réactionnelle, ils seraient placés de manière préférée en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont desdits catalyseurs.

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

Exemple 1 : Préparation d'un support S1 contenant une zéolithe NU-86, une zéolithe Y et une matrice poreuse de type silice alumine et le catalyseur correspondant C1 (conforme à l'invention)

L'une des matières premières utilisées est une zéolithe NU-86, qui est préparée selon l'exemple 2 du brevet EP 0 463 768 A2 et possède un rapport Si/Al atomique global égal à 11 et un rapport atomique Na/Al égal à 0,25. Une autre matière première utilisée est la zéolithe Y sous forme protonée (H⁺) de type CBV 720 de chez zeolyst (tableau 1).

Tableau 1 : Description de la zéolithe Y

zéolithe	Ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Forme cationique	Paramètre de maille (Å)	Surface (m ² /g)
CBV720	30	H ⁺	24,28	780

La zéolithe NU-86, brute de synthèse, subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 9 heures. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges ioniques dans une solution de NH₄NO₃ 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange. Le solide ainsi obtenu est référencé NH₄-NU-86/1 et possède un rapport Si/Al = 11 et un rapport Na/Al = 0,0012. Ses autres caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Description de la zéolithe NU-86

Échantillon	Diffraction X Cristallinité (%)	Adsorption	
		S _{BET} (m ² /g)	V(P/P ₀ = 0,19) ml N ₂ liquide/g
NH ₄ -NU-86/1	100	433	0,159

Les cristallites de la zéolithe NU-86 se présentent sous forme de cristaux dont la taille varie de 0,4 µm à 2 µm.

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 2 % poids de la zéolithe NU-86 mentionnée ci-dessus que l'on mélange avec 5,6 % poids d'une zéolithe Y CBV 720 mentionnée ci-dessus et avec 92,4% poids d'une silice alumine qui contient 30% poids de SiO₂ et 70% poids d'Al₂O₃.

La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés subissent ensuite un traitement sous vapeur d'eau à 750°C pendant 2h.

Les extrudés de support contenant la zéolithe NU-86 et la zéolithe Y décrites précédemment sont imprégnés à sec par une solution aqueuse contenant du métatungstate d'ammonium et du nitrate de nickel. Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 450°C pendant 2h. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur C1 sont de 3% poids pour le Ni (exprimé sous forme de NiO) et de 28% poids pour le W (exprimé sous forme de WO_3).

Exemple 2 : Préparation d'un support S2 contenant une zéolithe NU-86 et une matrice poreuse de type silice alumine et le catalyseur correspondant C2 (non conforme à l'invention).

La même zéolithe NU-86 que dans l'exemple 1 a été utilisée pour la préparation du support S2 et du catalyseur C2.

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 7,6 % poids de la zéolithe NU-86 mentionnée ci-dessus que l'on mélange avec 92,4% poids d'une silice alumine qui contient 30% poids de SiO_2 et 70% poids d' Al_2O_3 . La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés subissent ensuite un traitement sous vapeur d'eau à 750°C pendant 2h.

Les extrudés de support contenant la zéolithe NU-86 sont imprégnés à sec par une solution aqueuse contenant du métatungstate d'ammonium et du nitrate de nickel. Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 450°C pendant 2h. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur C2 sont de 2,9% poids pour le Ni (exprimé sous forme de NiO) et de 28,5% poids pour le W (exprimé sous forme de WO_3).

Exemple 3 : Préparation d'un support S3 contenant une zéolithe Y et une matrice poreuse de type silice alumine et le catalyseur correspondant C3 (non conforme à l'invention).

La même zéolithe Y que dans l'exemple 1 a été utilisée pour la préparation du support S3 et du catalyseur C3.

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 7,6% poids de la zéolithe Y mentionnée ci-dessus que l'on mélange avec 92,4% poids d'une silice alumine qui contient 30% poids de SiO_2 et 70% poids d' Al_2O_3 . La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés subissent ensuite un traitement sous vapeur d'eau à 750°C pendant 2h.

Les extrudés de support contenant la zéolithe Y sont imprégnés à sec par une solution aqueuse contenant du métatungstate d'ammonium et du nitrate de nickel. Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 450°C pendant 2h. Les teneurs pondérales en oxydes du

catalyseur **C3** sont de 3,1% poids pour le Ni (exprimé sous forme de NiO) et de 28,3 % poids pour le W (exprimé sous forme de $W O_3$).

Exemple 4 : Préparation d'un support S4 contenant une zéolithe Y, une zéolithe beta et une matrice poreuse de type silice alumine et le catalyseur correspondant C4 (non conforme à l'invention).

La même zéolithe Y que dans l'exemple 1 a été utilisée pour la préparation du support S4 et du catalyseur C4.

La zéolithe beta utilisée pour la préparation du support S4 et du catalyseur C4 est décrit dans le tableau 3.

Tableau 3 : Description de la zéolithe beta

zéolithe	Ratio SiO_2/Al_2O_3	Forme cationique	Paramètre de maille (Å)	Surface (m^2/g)
beta	25	H^+	26,2	680

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 5,6% poids de la zéolithe Y mentionnée ci-dessus que l'on mélange avec 2% poids de la zéolithe beta mentionnée ci-dessus et avec 92,4% poids d'une silice alumine qui contient 30% poids de SiO_2 et 70% poids d' Al_2O_3 . La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air. Les extrudés subissent ensuite un traitement sous vapeur d'eau à 750°C pendant 2h.

Les extrudés de support contenant la zéolithe Y et la zéolithe beta sont imprégnés à sec par une solution aqueuse contenant du métatungstate d'ammonium et du nitrate de nickel. Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 450°C pendant 2h. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur **C4** sont de 3,1% poids pour le Ni (exprimé sous forme de NiO) et de 28,7 % poids pour le W (exprimé sous forme de $W O_3$).

Exemple 5 : Préparation d'un support S5 contenant une zéolithe NU-86, une zéolithe Y et une matrice poreuse de type alumine et le catalyseur correspondant C5 (conforme à l'invention)

La même zéolithe NU-86 sous forme protonée que dans l'exemple 1 a été utilisée pour la préparation du support S5 et du catalyseur C5.

Une autre matière première utilisée pour la préparation du support S5 est la zéolithe Y sous forme protonée (H^+) décrite dans le tableau 4.

Tableau 4 : Description de la zéolithe Y

zéolithe	Ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Forme cationique	Paramètre de maille (Å)	Surface (m ² /g)
USY	12	H ⁺	24,35	730

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 5 % poids de la zéolithe NU-86 mentionnée ci-dessus que l'on mélange avec 18 % poids d'une zéolithe Y mentionnée ci-dessus et avec 77 % poids d'un gel d'alumine. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air.

Les extrudés de support contenant la zéolithe NU-86, la zéolithe Y et la matrice aluminique sont imprégnés à sec par une solution aqueuse où ont été préalablement solubilisés Ni(OH)₂, MoO₃ et H₃PO₄. Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et calcinés à 350°C. La formulation NiMoP du catalyseur **C5** est 2,7-23-4,9 % poids par rapport à la masse sèche de catalyseur respectivement pour le Ni (exprimé sous forme de NiO), pour le Mo (exprimé sous forme de MoO₃) et pour le P (exprimé sous forme de P₂O₅).

Exemple 6 : Préparation d'un support S6 contenant une zéolithe NU-86 et une matrice poreuse de type alumine et le catalyseur correspondant C6 (non conforme à l'invention).

La même zéolithe NU-86 sous forme protonée que dans l'exemple 1 a été utilisée pour la préparation du support S6 et du catalyseur C6.

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 23 % poids de la zéolithe NU-86 mentionnée ci-dessus que l'on mélange avec 77% poids d'un gel d'alumine. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air.

Les extrudés de support contenant la zéolithe NU-86 et l'alumine sont imprégnés à sec par une solution aqueuse où ont été préalablement solubilisés Ni(OH)₂, MoO₃ et H₃PO₄. Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et calcinés à 350°C. La formulation NiMoP du catalyseur **C6** est 2,6-23,2-4,7 % poids par rapport à la masse sèche de catalyseur respectivement pour le Ni (exprimé sous forme de NiO), pour le Mo (exprimé sous forme de MoO₃) et pour le P (exprimé sous forme de P₂O₅).

Exemple 7 : Préparation d'un support S7 contenant une zéolithe Y et une matrice poreuse de type alumine et le catalyseur correspondant C7 (non conforme à l'invention).

La zéolithe Y de l'exemple 7 est la même que celle utilisée dans l'exemple 5.

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 23 % poids de la zéolithe Y mentionnée ci-dessus que l'on mélange avec 77 % poids d'un gel d'alumine. La pâte malaxée est

ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air.

Les extrudés de support sont imprégnés à sec par une solution aqueuse où ont été préalablement solubilisés $\text{Ni}(\text{OH})_2$, MoO_3 et H_3PO_4 . Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et calcinés à 350°C. La formulation NiMoP du catalyseur **C7** est 2,6-23,1-4,8 % poids par rapport à la masse sèche de catalyseur respectivement pour le Ni (exprimé sous forme de NiO), pour le Mo (exprimé sous forme de MoO_3) et pour le P (exprimé sous forme de P_2O_5).

Exemple 8 : Préparation d'un support S8 contenant une zéolithe Y, une zéolithe beta et une matrice poreuse de type alumine et le catalyseur correspondant C8 (non conforme à l'invention).

La zéolithe Y utilisée dans l'exemple 8 est la même que celle utilisée dans l'exemple 5. La zéolithe beta utilisée dans l'exemple 8 est la même que celle utilisée dans l'exemple 4.

Pour préparer le support du catalyseur d'hydrocraquage, on utilise 18 % poids de la zéolithe Y que l'on mélange avec 5 % poids de la zéolithe beta et avec 77 % poids d'un gel d'alumine. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.8 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air.

Les extrudés de support ainsi préparés sont imprégnés à sec par une solution aqueuse où ont été préalablement solubilisés $\text{Ni}(\text{OH})_2$, MoO_3 et H_3PO_4 . Ils sont séchés une nuit à 120°C sous air et calcinés à 350°C. La formulation NiMoP du catalyseur **C8** est 2,7-23,2-5 % poids par rapport à la masse sèche de catalyseur respectivement pour le Ni (exprimé sous forme de NiO), pour le Mo (exprimé sous forme de MoO_3) et pour le P (exprimé sous forme de P_2O_5).

Exemple 9 : Évaluation en hydrocraquage Haute Pression d'un distillât sous vide des catalyseurs C1, C2, C3 et C4

Les catalyseurs C1, C2, C3 et C4 dont la préparation est décrite dans les exemples 1, 2, 3 et 4 sont utilisés pour réaliser l'hydrocraquage d'un distillât sous vide partiellement hydrotraité dont les principales caractéristiques sont fournies dans le tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques du distillât sous vide partiellement hydrotraité.

Densité à 15°C	0,9051
Soufre (% poids)	0,24
Azote (ppm poids)	301

Les catalyseurs C1, C2, C3 et C4 ont été mis en œuvre selon le procédé de l'invention en utilisant une unité pilote comportant 1 réacteur à lit fixe traversé, les fluides circulent de haut en bas (down-flow).

Préalablement au test d'hydrocraquage, les catalyseurs sont sulfurés à 14 MPa, à 350°C au moyen d'un gasoil de distillation directe additionné de 2% poids de DMDS (diméthyl disulfure).

Après sulfuration, les tests catalytiques ont été effectués dans les conditions suivantes :

Pression totale : 14 MPa,

Débit d'hydrogène : 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée,

Vitesse spatiale (WH) est égale à 0,66 h⁻¹,

La température appliquée est celle pour laquelle 80% de conversion brute est obtenue.

La charge est additivée de DMDS et d'aniline afin de maintenir au cours du test les pressions partielles en H₂S et NH₃ qui auraient été générées par l'hydrotraitement préalable de la charge brute, non hydrotraitee.

Les performances catalytiques sont exprimées en termes de conversion brute de la coupe 370+ (molécules dont le point d'ébullition est supérieur à 370°C) en la coupe 370- (molécules dont le point d'ébullition est inférieur à 370°C) et de sélectivité brute en distillats moyens (coupe 150-370°C). La conversion et la sélectivité sont exprimées à partir des résultats de distillation simulée et des analyses des gaz par chromatographie gazeuse.

La conversion brute en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C, notée CB 370°C, est prise égale au pourcentage massique de molécules dont le point d'ébullition est inférieur à 370°C dans les effluents $CB\ 370^{\circ}C = \% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ " effluents}$

La sélectivité brute en distillats moyens (coupe dont les points d'ébullition sont compris entre 150 et 370°C est notée SB DM et est prise égale à :

$$SB\ DM = [(fraction\ en\ 150 - 370 \text{ effluents})] / [(\% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ " emuents})].$$

Les performances catalytiques obtenues sont données dans le tableau 6 ci-après.

Tableau 6 : Résultats catalytiques en hydrocraquage haute pression des catalyseurs C1, C2, C3 et C4.

Catalyseur	Composition du support	Température pour maintenir CB 370°C = 80%	SB DM en %
C1 (conforme)	(SiAl + 5,6% Y + 2% NU-86)	396°C	72
C2 (non conforme)	(SiAl + 7,6% NU-86)	395°C	64
C3 (non conforme)	(SiAl + 7,6% Y)	401 °C	68
C4 (non conforme)	(SiAl + 5,6% Y + 2% beta)	397,5°C	70

Les résultats montrent que l'association particulière de la zéolithe NU-86 avec la zéolithe Y dans le catalyseur C1 permet de générer un catalyseur très actif et hautement sélectif en distillats moyens. La présence seule de zéolithe NU-86 (cas du catalyseur C2 non conforme) permet d'obtenir un catalyseur très actif mais extrêmement peu sélectif en distillats moyens. L'ajout de NU-86 dans un catalyseur contenant de la zéolithe Y permet d'augmenter significativement la conversion (comparaison des catalyseurs C1 (conforme) et C3 (non-conforme)) et l'association particulière des 2 zéolithes permet de manière surprenante d'augmenter significativement la sélectivité en distillats moyens, comparativement aux autres systèmes ne contenant qu'un seul type de zéolithe ou un mélange de zéolithe Y et de zéolithe beta (comparaison des catalyseurs C1 (conforme) et C4 (non-conforme)).

Exemple 10 : Évaluation en hydrocraquage Haute Pression d'un distillât sous vide des catalyseurs C5, C6, C7 et C8

Les catalyseurs C5, C6, C7 et C8 dont la préparation est décrite dans les exemples 5, 6, 7 et 8 sont utilisés pour réaliser l'hydrocraquage d'un distillât sous vide hydrotraité dont les principales caractéristiques sont fournies dans le tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques du distillât sous vide hydrotraité.

Densité à 15°C	0,8659
Soufre (ppm poids)	54
Azote (ppm poids)	14

Les catalyseurs C5, C6, C7 et C8 ont été mis en œuvre selon le procédé de l'invention en utilisant une unité pilote comportant 1 réacteur à lit fixe traversé, les fluides circulent de haut en bas (down-flow).

Préalablement au test d'hydrocraquage, les catalyseurs sont sulfurés à 14 MPa, à 350°C au moyen d'un gasoil de distillation directe additionné de 2% poids de DMDS (diméthyl disulfure).

Après sulfuration, les tests catalytiques ont été effectués dans les conditions suivantes :

Pression totale : 14 MPa,

Débit d'hydrogène : 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée,

Vitesse spatiale (WH) est égale à 1 h⁻¹,

La température appliquée est celle pour laquelle 70% de conversion brute est obtenue.

La charge est additivée de DMDS et d'aniline afin de maintenir au cours du test les pressions partielles en H₂S et NH₃ qui auraient été générées par l'hydrotraitement préalable de la charge brute, non hydrotraitée.

Les performances catalytiques sont exprimées en termes de conversion brute de la coupe 370+ (molécules dont le point d'ébullition est supérieur à 370°C) en la coupe 370- (molécules dont le point d'ébullition est inférieur à 370°C) et de rendement en distillats moyens (DM, coupe 150-370°C). La

conversion et le rendement en DM sont exprimés à partir des résultats de distillation simulée et des analyses des gaz par chromatographie gazeuse.

La conversion brute en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C, notée CB 370°C, est prise égale au pourcentage massique de molécules dont le point d'ébullition est inférieur à 370°C dans les effluents $CB\ 370^{\circ}C = \% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ effluents}$

Le rendement en distillats moyens (coupe dont les points d'ébullition sont compris entre 150 et 370°C) est pris égal à :

Rendement en DM = % en molécules dont les points d'ébullition sont compris en 150°C et 370°C dans les effluents.

Les performances catalytiques obtenues sont données dans le tableau 8 ci-après.

Tableau 8 : Résultats catalytiques en hydrocraquage haute pression de C5, C6, C7 et C8

Catalyseur	Composition du support	Température pour maintenir CB 370°C = 80%	Rendement en DM en %
C5 (conforme)	(alumine + 18% Y + 5% NU-86)	368,5	55,4
C6 (non conforme)	(alumine + 23% NU-86)	367,5	49,7
C7 (non conforme)	(alumine + 23% Y)	370	52,6
C8 (non conforme)	(alumine + 18% Y + 5% beta)	369	54

Les résultats montrent que l'association particulière de la zéolithe NU-86 avec la zéolithe Y dans le catalyseur C5 permet de générer un catalyseur très actif et hautement sélectif en distillats moyens. La présence seule de zéolithe NU-86 (cas du catalyseur C6 non conforme) permet d'obtenir un catalyseur très actif mais extrêmement peu sélectif en distillats moyens. L'ajout de NU-86 dans un catalyseur contenant de la zéolithe Y permet d'augmenter significativement la conversion (comparaison des catalyseurs C5 (conforme) et C7 (non-conforme)) et l'association particulière des 2 zéolithes permet de manière surprenante d'augmenter significativement la sélectivité en distillats moyens, comparativement aux autres systèmes ne contenant qu'un seul type de zéolithe ou un mélange de zéolithe Y et de zéolithe beta (comparaison des catalyseurs C5 (conforme) et C8 (non-conforme)).

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seul ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe NU-86, au moins une zéolithe Y et au moins une matrice minérale poreuse contenant au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium.
2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel ladite zéolithe Y est une zéolithe désaluminée appelée USY.
3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ladite matrice minérale poreuse est choisie parmi les aluminosilicates, les aluminosilicates dopés, la silicalite et les silices, les aluminosilicates, les tamis moléculaires cristallisés non zéolithiques seuls ou en mélange.
4. Catalyseur selon la revendication 3 dans lequel ladite matrice minérale poreuse est choisie parmi l'alumine et la silice alumine.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit catalyseur comprend au moins un métal hydro-déshydrogénant du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII.
6. Catalyseur selon la revendication 5 dans lequel la teneur en métal du groupe VIB est comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur, et la teneur en métal non noble du groupe VIII est comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit catalyseur comprend en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur :
 - 0,2 à 10%, d'au moins une zéolithe NU-86,
 - 0,4 à 40%, d'au moins une zéolithe Y,
 - de 0,5 à 50% d'au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII,
 - 1 à 99% d'au moins une matrice minérale poreuse comprenant au moins de l'aluminium et/ou au moins du silicium.
8. Procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées mettant en œuvre le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, ledit procédé opérant, en présence d'hydrogène, à une température

supérieure à 200°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000 L/L.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel ledit procédé opère à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 100 et 2000 L/L.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel ladite charge hydrocarbonée est choisie parmi les gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique, les distillats atmosphériques, les distillats sous vide les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de résidus atmosphériques et/ou de résidus sous vide et/ou d'huiles désasphaltées, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch et les huiles désasphaltées, prises seules ou en mélange.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10 dans lequel ledit procédé est mis en oeuvre dans un procédé dit en une étape.

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ledit catalyseur est mis en oeuvre dans une zone d'hydrocraquage placée en aval d'une zone d'hydroraffinage, aucune séparation intermédiaire n'étant mise en oeuvre entre les deux zones.

13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10 dans lequel ledit procédé est mis en oeuvre dans un procédé dit en deux étapes.

14. Procédé selon la revendications 13 dans lequel ledit catalyseur est mis en oeuvre dans la deuxième étape d'hydrocraquage placée en aval de la première étape d'hydroraffinage, une séparation intermédiaire étant mise en oeuvre entre les deux zones.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J29/14 B01J29/80 C10G47/20
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)
B01J C10G

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

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

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 836 150 Al (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 22 August 2003 (2003-08-22) claims; examples -----	1-14
A	FR 2 758 567 Al (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 24 July 1998 (1998-07-24) the whole document -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 2013

Date of mailing of the international search report

25/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Schoofs , Bart

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2836150	AI	22-08-2003	BR 0300397 A 17-08 -2004
		EP 1336649 AI 20-08 -2003	
		ES 2367981 T3 11-11 -2011	
		FR 2836150 AI 22-08 -2003	
		US 2004159581 AI 19-08 -2004	

FR 2758567	AI	24-07-1998	DE 19802006 AI 23-07 -1998
		FR 2758567 AI 24-07 -1998	
		JP H10204445 A 04-08 -1998	
		NL 1008049 AI 22-07 -1998	
		NL 1008049 C2 17-11 -1998	
		US 6077420 A 20-06 -2000	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000481

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J29/14 B01J29/80 C10G47/20
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01J C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 836 150 Al (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 22 août 2003 (2003-08-22) revendications ; exemples -----	1-14
A	FR 2 758 567 Al (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 24 juillet 1998 (1998-07-24) le document en entier -----	1-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 avril 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/04/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schoofs , Bart

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000481

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
FR 2836150	AI	22-08-2003	BR	0300397	A	17-08 -2004
			EP	1336649	AI	20-08 -2003
			ES	2367981	T3	11-11 -2011
			FR	2836150	AI	22-08 -2003
			US	2004159581	AI	19-08 -2004

FR 2758567	AI	24-07-1998	DE	19802006	AI	23-07 -1998
			FR	2758567	AI	24-07 -1998
			JP	H10204445	A	04-08 -1998
			NL	1008049	AI	22-07 -1998
			NL	1008049	C2	17-11 -1998
			US	6077420	A	20-06 -2000
