

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 26.02.98.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.08.99 Bulletin 99/34.

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

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

72) Inventeur(s) : BENAZZI ERIC, GEORGE MARCHAL
NATHALIE et KASZTELAN SLAVIK.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) CATALYSEUR COMPRENANT UNE ZEOLITHE CHOISIE DANS LE GROUPE FORME PAR LES ZEOLITHES
NU-86 ET NU-87 ET SON UTILISATION EN HYDROCONVERSION DE CHARGES PETROLIERES
HYDROCARBONEES.

57) L'invention concerne un catalyseur d'hydrocraquage
renfermant au moins une matrice, une zéolithe choisie dans
le groupe formé par les zéolithes NU-86 et NU-87, au moins
un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du
groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique,
au moins un élément choisi parmi le bore et le silicium,
éventuellement du phosphore, éventuellement au moins un
élément du groupe VIIA, éventuellement au moins un élé-
ment du groupe VIIB. L'invention concerne également l'uti-
lisation de ce catalyseur en hydrocraquage des charges
hydrocarbonées.

FR 2 775 202 - A1



La présente invention concerne un catalyseur d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées, ledit catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIIB et du groupe VIII (groupe 6 et/ou les groupes 8, 9 et 10 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), associés à un support comprenant une matrice amorphe ou mal cristallisée de type oxyde et une zéolithe choisie dans l'ensemble formé par les zéolithes NU-86 et NU-87. La matrice du catalyseur renferme à titre de promoteur au moins un élément choisi parmi le bore et le silicium, et éventuellement du phosphore, et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA (groupe 17 des halogènes) et notamment le fluor, et éventuellement au moins un élément du groupe VIIB.

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

Les catalyseurs utilisés en hydrocraquage sont généralement du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les silice-alumines amorphes et les zéolithes.

La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, de préférence le cobalt, le nickel et le fer, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI de la classification périodique tels que molybdène, tungstène, chrome et au moins un métal du groupe VIII.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est le paramètre fondamental qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs, travaillant à une température en général élevée (supérieure ou égale à 390 °C), et à vitesse spatiale d'alimentation faible (la VVH exprimée en volume de charge à traiter par unité de volume de catalyseur et par heure est généralement inférieure ou égale à 2) 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. La recherche d'un catalyseur convenable sera donc centrée sur un choix judicieux de chacune des fonctions pour ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

Ainsi, c'est un des grands intérêts de l'hydrocraquage de présenter une grande flexibilité à divers niveaux : flexibilité au niveau des catalyseurs utilisés, qui amène une flexibilité des charges à traiter et au niveau des produits obtenus. Un paramètre aisé à maîtriser est l'acidité du support du catalyseur.

Les catalyseurs conventionnels de l'hydrocraquage catalytique sont, pour leur grande majorité, constitués de supports faiblement acides, tels les silice-alumines amorphes par exemple. Ces systèmes sont plus particulièrement utilisés pour produire des distillats moyens de très bonne qualité, et encore, lorsque leur acidité est très faible, des bases huiles.

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

Les catalyseurs comportant par exemple de la zéolithe Y de type structural FAU, ou les catalyseurs comportant par exemple une zéolithe de type bêta présentent quant à

eux une activité catalytique supérieure à celle des silice-alumines amorphes, mais présentent des sélectivités en produits légers qui sont plus élevées.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur sur de nombreuses zéolithes et
5 solides microporeux cristallisés l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante,
un catalyseur contenant une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes
NU-86 et NU-87, au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du
groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, au moins un élément
choisi parmi le bore et le silicium, éventuellement du phosphore, éventuellement au
10 moins un élément du groupe VIIA, éventuellement au moins un élément du groupe
VIIB, permet d'obtenir des activités, c'est à dire un niveau de conversion plus élevé,
que les catalyseurs connus dans l'art antérieur.

La fonction hydrogénante est choisie parmi les métaux du groupe VIII tels que le fer,
15 le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et la
platine et parmi les métaux du groupe VIB tels que le molybdène, le tungstène et le
chrome.

L'élément éventuel du groupe VIIA est choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et
20 l'iode, de préférence le fluor et le chlore. L'élément du groupe VIIB est choisi parmi le
manganèse et le rhénium.

Plus précisément, l'invention a pour objet une composition comprenant au moins une
matrice et une zéolithe choisie dans l'ensemble formé par les zéolithes
25 NU-86 et NU-87.

La zéolithe NU-86, sous forme hydrogène ou partiellement sous forme hydrogène,
désignée par H-NU-86 et obtenue par calcination et/ou échanges ioniques de la
zéolithe NU-86 brute de synthèse, employée dans le procédé selon l'invention ainsi
30 que le mode de synthèse de ladite brute de synthèse, sont décrits dans le brevet EP-
0463768 A2.

Le type structural de cette zéolithe n'a pas encore été officiellement attribué par la
commission de synthèse de l'IZA (International Zeolite Association). Cependant, suite
35 aux travaux publiés au 9ieme Congrès International sur les Zéolithes par J.L. Casci,

P.A. Cox et M.D. Shannon ("Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal 1992, Eds R. Von Ballmoos et al., 1993 by Butterworth) il apparaît que :

- 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 sinusoidaux aussi délimités de façon alternative par des ouvertures à 10 et 12 atomes T.

5 On entend par le terme ouverture de pores à 10, 11 ou 12 atomes tétraédriques (T) des pores constitués de 10, 11 ou 12 côtés.

La zéolithe NU-86 utilisée dans la composition selon l'invention est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous
10 forme hydrogène (H+). Le rapport atomique Na/T est généralement inférieur à 90% et de préférence inférieur à 50% et de manière encore plus préférée inférieur à 10%.

En ce qui concerne la zéolithe NU-87 de type structural NES aussi utilisée dans la présente invention, elle est décrite dans le brevet EP-A1-377291 ainsi que dans le
15 document "Atlas of Zeolite Structure Types", de W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, Fourth revised edition 1996, Elsevier.

On emploiera de préférence les zéolithes NU-86 et NU-87 au moins en partie sous forme acide (et de préférence en totalité sous forme H) ou partiellement échangée
20 avec des cations métalliques, par exemple des cations des métaux alcalino-terreux.

Les zéolithes NU-86 et NU-87 qui entrent dans la composition selon l'invention sont utilisées avec les teneurs en silicium et aluminium obtenues à la synthèse.

25 Le catalyseur de la présente invention renferme donc également au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée de type oxyde. On peut citer à titre d'exemple non limitatif les alumines, les silices, les silice-alumines. On peut choisir également les aluminates. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'Homme du métier, et de manière
30 encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma.

- Le catalyseur est aussi caractérisé en ce qu'il renferme au moins un élément choisi parmi le bore et le silicium et éventuellement, du phosphore, éventuellement au moins un élément du groupe VIIA, de préférence le fluor, et encore éventuellement
- 5 au moins un élément du groupe VIIB. Le catalyseur renferme en outre une fonction hydrogénante. La fonction hydrogénante telle qu'elle a été définie précédemment, c'est à dire au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII.
- 10 Le catalyseur de la présente invention renferme généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur au moins un métal choisi dans les groupes suivants et avec les teneurs suivantes :
- 0,1 à 60%, de préférence de 0,1 à 50% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 40% d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB
 - 15 et du groupe VIII,
 - le catalyseur renferme en outre au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée de type oxyde, dont la teneur pondérale par rapport à l'ensemble du catalyseur varie de 0,1 à 99%, de préférence de 1 à 99 %,
 - le catalyseur renferme en outre de 0,1 à 90%, de préférence de 0,1 à 80% et de
 - 20 manière encore plus préférée de 0,1 à 70% d'une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes NU-86 et NU-87,
- le dit catalyseur étant caractérisé en ce qu'il renferme de
- 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément promoteur choisi parmi le bore et le silicium,
 - 25 et éventuellement,
 - 0 à 20%, de préférence de 0 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% de phosphore,
 - et éventuellement encore,
 - 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à
 - 30 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.
 - et éventuellement encore,
 - 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIB.

Les métaux du groupe VIB, du groupe VIII et du groupe VIIB du catalyseur de la présente invention peuvent être présent en totalité ou partiellement sous la forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

- 5 Les catalyseurs selon l'invention peuvent être préparés par toutes méthodes adéquates. D'une façon préférée, au moins un élément choisi parmi le silicium et le bore est introduit sur un support contenant déjà une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes NU-86 et NU-87, au moins une matrice, comme définie ci-avant, et le ou les métaux des groupes VIB et/ou au moins un élément du groupe VIII
10 et éventuellement le phosphore. D'une façon préférée, le support est imprégné par au moins une solution aqueuse d'au moins un élément choisi parmi le bore et le silicium.

Lorsque le catalyseur en contient, le silicium introduit sur le support selon l'invention, est principalement localisé sur la matrice du support et peut être caractérisé par des
15 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. Ces analyses locales vont fournir la localisation des divers éléments, en particulier la
20 localisation de la silice amorphe sur la matrice du support due à l'introduction du silicium selon l'invention. La localisation du silicium de la charpente de la zéolithe contenue dans le support est aussi révélée. Par ailleurs, une estimation quantitative des teneurs locales en silicium et autres éléments peut-être effectuée.

- 25 D'autre part, la RMN du solide du ^{29}Si à rotation à l'angle magique est une technique qui permet de détecter la présence de silice amorphe introduite dans le catalyseur selon le mode opératoire décrit dans la présente invention.

De façon plus particulière, le procédé de préparation du catalyseur de la présente
30 invention comprend les étapes suivantes :

- a) on sèche et on pèse un solide ci-après dénommé le précurseur, renfermant au moins les composés suivants : au moins une matrice, une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes NU-86 et NU-87, au moins un élément choisi dans le
35 groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII, le tout étant de préférence mis en forme,

b) on imprègne le solide précurseur défini à l'étape a), par au moins une solution aqueuse contenant au moins un élément choisi parmi le bore et le silicium, éventuellement du phosphore et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA, de préférence le fluor (F), et éventuellement au moins un élément du groupe VIIB,

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

d) on sèche le solide humide obtenu à l'étape b) à une température comprise entre 60 et 150°C,

e) on calcine le solide obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 150 et 800°C.

L'étape b) ci-dessus peut être réalisée selon les méthodes classiques de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation de l'invention dans lequel le catalyseur contient du bore, une méthode préférée 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 l'on dépose du Si on utilisera une solution d'un composé du silicium de type silicone.

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

5 L'élément choisi parmi le bore et le silicium, éventuellement le phosphore, éventuellement au moins un élément choisi dans le groupe VIIA des ions halogénures, de préférence F, éventuellement au moins un élément choisi dans le groupe VIIB peuvent être introduits dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières, par exemple par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le précurseur calciné

10

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.

15

Ainsi, par exemple, il est possible d'imprégner le précurseur par une solution aqueuse de diborate d'ammonium ou 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.

20

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

25

Il est par exemple possible d'imprégner le précurseur avec une solution contenant du phosphore, de sécher, de calciner puis d'imprégner le solide obtenu avec la solution contenant le bore, de sécher, de calciner. Il est aussi possible d'imprégner le précurseur avec une solution contenant du phosphore, de sécher, de calciner puis d'imprégner le solide obtenu avec la solution contenant le silicium, de sécher, et de procéder à une calcination finale.

30

L'imprégnation éventuelle d'au moins un élément du groupe VIIB, par exemple le molybdène peut être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans les solutions de paramolybdate d'ammonium, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à

35

promouvoir l'activité catalytique. D'autres composés du phosphore peuvent être utilisés comme il est bien connu de l'homme du métier.

5 Dans le cas où les métaux 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.

10 Dans le cas où les éléments sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de calcination intermédiaire du catalyseur devra être effectuée à une température comprise entre 250 et 600 °C.

15 Le précurseur défini à l'étape a) ci dessus qui rentre dans la composition du catalyseur selon l'invention renferme au moins les composés suivants, au moins une matrice, une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes NU-86 et NU-87, au moins un élément du groupe VIB, et éventuellement au moins un élément du groupe VIII, éventuellement du bore ou du silicium, éventuellement du phosphore, le tout étant de préférence mis en forme

20 Ce précurseur peut être préparé par toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier. Avantagusement, il est obtenu par mélange de la matrice et des zéolithes puis mise en forme. L'élément hydrogénant est introduit lors du mélange, ou encore après mise en forme (préféré). La mise en forme est suivie d'une calcination, l'élément hydrogénant est introduit avant ou après cette calcination. La préparation se
25 termine dans tous les cas par une calcination à une température de 250 à 600°C. Une des méthodes préférées dans la présente invention consiste à malaxer au moins une zéolithe choisie dans l'ensemble formé par les zéolithes NU-86 et NU-87, dans un gel humide d'alumine pendant quelques dizaines de minutes, puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris
30 entre 0,4 et 4 mm.

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, c'est à dire au moins une zéolithe choisie dans
35 l'ensemble formé par les zéolithes NU-86 et NU-87, avec le gel d'oxyde choisi comme matrice. Elle peut être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique

sur le support calciné constitué d'au moins une zéolithe choisie dans l'ensemble formé par les zéolithes NU-86 et NU-87, dispersée dans la matrice choisie, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux choisis lorsque ceux-ci appartiennent au groupe VIII. Elle peut être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution des précurseurs des oxydes des métaux des groupes VIII (notamment le cobalt et le nickel) lorsque les précurseurs des oxydes des métaux du groupe VIB (notamment le molybdène ou le tungstène) ont été préalablement introduits au moment du malaxage du support. Elle peut enfin être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support calciné constitué d'au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes NU-86 et NU-87 et de la matrice, par des solutions contenant les précurseurs des oxydes de métaux des groupes VI et/ou VIII, les précurseurs des oxydes de métaux de groupe VIII étant de préférence introduits après ceux du groupe VI ou en même temps que ces derniers.

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 et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium.

Le catalyseur de la présente invention peut renfermer un élément du groupe VIII tel que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium ou platine. Parmi les métaux du groupe VIII on préfère employer les métaux non nobles fer, cobalt, nickel. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, les associations préférées sont : nickel-molybdène, cobalt-molybdène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-molybdène.

Les sources d'éléments du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilisera les

5 nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple acétates et carbonates. Pour les métaux nobles on utilisera les halogénures, par exemple les chlorure, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplattinique, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium.

10 De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $\text{Si}(\text{OEt})_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 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
15 silicone mis en suspension dans l'eau.

20 La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le diborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

25 La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que
30 l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

35 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 (NH₄)₂SiF₆, le tétrafluorure de silicium SiF₄ ou de sodium Na₂SiF₆. Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

Les sources d'éléments du groupe VIIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. On utilise de préférence les sels d'ammonium, les nitrates et les chlorures.

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

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont mise en forme sous la forme de grains de différentes forme 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 m²/g, un volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,2 et 1,5 cm³/g et une distribution en taille de pores pouvant être monomodale, bimodale ou polymodale.

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont utilisés pour l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières. Les charges employées dans le procédé sont des essences, des kérosènes, des gas-oils, des gas-oils sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques et leurs mélanges. Elles contiennent des hétéroatomes tels que soufre, oxygène et azote et éventuellement des métaux.

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

10

Les conditions de l'hydrocraquage telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. La température est en général supérieure à 200°C et souvent comprise entre 250°C et 480°C. La pression est supérieure à 0,1 MPa et souvent supérieure à 1 MPa. Le taux de recyclage d'hydrogène est au minimum de 50 et souvent compris entre 80 et 5000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 20 volume de charge par volume de catalyseur et par heure.

20

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

25

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

30

Le catalyseur de la présente invention peut être avantageusement employé pour l'hydrocraquage de coupes de type distillats sous vide fortement chargée en soufre et azote.

35

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

Dans un second mode de réalisation, le catalyseur de la présente invention peut être
15 employé pour l'hydrocraquage partiel, avantageusement dans des conditions de pression d'hydrogène modérée, de coupes par exemple de type distillats sous vide fortement chargées en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraitées. Dans ce mode d'hydrocraquage le niveau de conversion est inférieur à 55%. Dans ce cas le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule en deux étapes, les
20 catalyseurs selon l'invention étant utilisés dans la deuxième étape.

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

La première étape se déroule généralement à une température de 350-460°C, de préférence 360-450°C, une pression totale d'au moins 2MPa, et de préférence 3 MPa, une vitesse volumique horaire de 0,1-5h⁻¹ et de préférence 0.2-2h⁻¹ et avec une
35 quantité d'hydrogène d'au moins 100NI/NI de charge, et de préférence 260-3000NI/NI de charge.

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

Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur de la présente invention peut être employé pour l'hydrocraquage dans des conditions de pression d'hydrogène élevées d'au moins 5 MPa. Les coupes traitées sont par exemple de type distillats sous vide fortement chargée en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraitées. Dans ce mode d'hydrocraquage le niveau de conversion est supérieur à 55%. Dans ce cas, le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule en deux étapes, le catalyseur selon l'invention étant utilisé dans la deuxième étape.

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

La première étape se déroule généralement à une température de 350-460°C, de préférence 360-450°C, une pression supérieure à 3MPa, une vitesse volumique horaire de 0.1-5h⁻¹ et de préférence 0.2-2h⁻¹ et avec une quantité d'hydrogène d'au moins 100NI/NI de charge, et de préférence 260-3000NI/NI de charge.

35

Pour l'étape de conversion avec le catalyseur selon l'invention (ou seconde étape), les températures sont en général supérieures ou égales à 230°C et souvent comprises entre 300°C et 480°C et de préférence entre 300 et 440°C. La pression est en général supérieure à 5MPa et de préférence supérieure à 7 MPa. La quantité
5 d'hydrogène est au minimum de 100/l de charge et souvent comprise entre 200 et 3000/l d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,15 et 10h⁻¹.

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

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

Exemple 1 : Préparation d'un support contenant une zéolithe NU-86

Un support de catalyseur d'hydrocraquage contenant une zéolithe NU-86 a été
20 fabriqué en grande quantité de façon à pouvoir préparer différents catalyseurs à base du même support. La matière première utilisée est une zéolithe NU-86, qui est préparée selon l'exemple 2 du brevet EP 0 463768 A2 et possède un rapport Si/Al atomique global égal à 10,2 et un rapport atomique Na/Al égal 0,25.

25 Cette 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 = 10,4 et un rapport Na/Al = 0,013. Ses autres
30 caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1

Echantillon	Diffraction X Cristallinité (%)	Adsorption	
		S _{BET} (m ² /g)	V(P/P ₀ = 0,19) ml N ₂ liquide/g
NH4-NU-86/1	100	423	0,162

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

Ensuite, 19,5 g de la zéolithe NH₄-NU-86/2 sont mélangés à 80,5 g d'une matrice
composée de boehmite tabulaire ultrafine ou gel d'alumine commercialisée sous le
nom SB3 par la société Condéa Chemie GmbH. Ce mélange de poudre a été ensuite
10 mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% poids (7% poids
d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. La pâte malaxée
est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,2 mm. Les extrudés sont
ensuite calcinés à 500°C durant 2 heures sous air .

15 Exemple 2 : Préparation de catalyseurs d'hydrocraquage contenant une zéolithe NU-86

Les extrudés de support contenant une zéolithe NU-86 de l'exemple 1 sont
imprégnés à sec par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium, séchés
20 une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales
en oxydes du catalyseur NU86Mo obtenus sont indiquées dans le tableau 2.

Le catalyseur NU86Mo a ensuite été imprégné par une solution aqueuse renfermant
du biborate d'ammonium pour obtenir un dépôt de 2 %masse de B₂O₃. Après
25 maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les
extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C
pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU86MoB. De la
même manière, on a ensuite préparé un catalyseur NU86MoSi par imprégnation du
catalyseur NU86Mo par une émulsion de silicone Rhodorsil EP1 (Rhône-Poulenc) de
30 manière à déposer 1,6% de SiO₂. Les extrudés imprégnés sont ensuite séchés
pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec.

Enfin, un catalyseur NU86MoBSi a été obtenu par imprégnation du catalyseur NU86Mo par une solution aqueuse renfermant le baborate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1(Rhone-Poulenc). Les extrudés imprégnés sont alors séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec.

5

Les extrudés de support de l'exemple 1 sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur NU86NiMo obtenus sont indiquées dans le tableau 2.

10

Les extrudés de support sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'acide orthophosphorique, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur NU86NiMoP obtenu sont indiquées dans le tableau 2. Nous avons ensuite imprégné l'échantillon de catalyseur NU86NiMoP par une solution aqueuse renfermant du baborate d'ammonium. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU86NiMoPB .

20

Un catalyseur NU86NiMoPSi a été obtenu par la même procédure que le catalyseur NU86NiMoPB ci-dessus mais en remplaçant dans la solution d'imprégnation le précurseur de bore par l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1.

25

Enfin, un catalyseur NU86NiMoPBSi a été obtenu par la même procédure que les catalyseurs ci-dessus mais en utilisant une solution aqueuse renfermant le baborate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1. On ajoute ensuite à ce catalyseur du fluor par imprégnation d'une solution d'acide fluorhydrique diluée de manière à déposer environ 1 % en poids de fluor. Après séchage pendant une nuit à 120°C et calcination à 550°C pendant 2 heures sous air sec on obtient le catalyseur NU86NiMoPBSiF. Les teneurs finales en oxydes des catalyseurs NU86NiMoP sont indiquées dans le tableau 2.

30

Tableau 2 : Caractéristiques des catalyseurs NU86Mo et NU86NiMo

Catalyseur	NU86Mo	NU86Mo B	NU86Mo Si	NU86Mo BSi
MoO ₃ (% pds)	14,6	14,3	14,3	14,1
B ₂ O ₃ (% pds)	0	1,8	0	1,6
SiO ₂ (% pds)	15,2	14,9	16,6	16,1
Complément à 100% composé majoritairement de Al ₂ O ₃ (% pds)	70,2	68,9	69,1	67,9

Catalyseur	NU86 NiMo	NU86 NiMo P	NU86 NiMo PB	NU86 NiMo PSi	NU86NiMo PBSi	NU86NiMo PBSiF
MoO ₃ (% pds)	14,1	13,4	13,2	13,2	12,9	12,8
NiO (% pds)	3,2	3,1	3,0	3,0	2,9	2,9
P ₂ O ₅ (% pds)	0	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0
B ₂ O ₃ (% pds)	0	0	2,0	0	1,9	1,9
SiO ₂ (% pds) global	14,7	14,1	13,8	15,5	15,2	14,9
F (% pds)	0	0	0	0	0	1,1
Complément à 100% (majoritairement composé de Al ₂ O ₃ (% pds)	68,0	65,3	63,9	64,2	63,1	62,4

5

Le catalyseur NU86NiMoP a ensuite été imprégné par une solution aqueuse renfermant du nitrate de manganèse. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU86NiMoPMn. On imprégne ensuite ce catalyseur par une solution aqueuse renfermant le baborate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1(Rhone-Poulenc). Les extrudés imprégnés sont alors séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec et on obtient

10

le catalyseur NU86NiMoPMnBSi. On ajoute ensuite à ce catalyseur du fluor par imprégnation d'une solution d'acide fluorhydrique diluée de manière à déposer environ 1 % en poids de fluor. Après séchage pendant une nuit à 120°C et calcination à 550°C pendant 2 heures sous air sec on obtient le catalyseur NU86NiMoPMnBSiF. Les teneurs pondérales de ces catalyseurs sont indiquées dans le tableau 2bis.

Catalyseur	NU86NiMo PMn	NU86NiMo PMnBSi	NU86NiMo PMnBSiF
MoO ₃ (% pds)	13,2	12,7	12,6
NiO (% pds)	3,0	2,9	2,9
MnO ₂ (% pds)	2,1	2,0	2,0
P ₂ O ₅ (% pds)	4,1	3,95	3,9
B ₂ O ₃ (% pds)	0	1,9	1,9
SiO ₂ (% pds) global	13,8	14,8	14,7
F (%pds)	0	0	1,1
Complément à 100% (majoritairement composé de Al ₂ O ₃ (% pds)	63,8	61,75	60,9

Tableau 2bis : Caractéristiques des catalyseurs NU86NiMo contenant du manganèse

10

L'analyse, par microsonde électronique, des catalyseurs NU86NiMoPSi, NU86NiMoPBSi, NU86NiMoPBSiF (tableau 2) et des catalyseurs NU86NiMoPMnBSi, NU86NiMoPMnBSiF (tableau 2 bis) montre que le silicium ajouté au catalyseur selon l'invention est principalement localisé sur la matrice et se trouve sous forme de silice amorphe.

15

Exemple 3 : Préparation d'un support contenant une zéolithe Nu-86 et une silice-alumine

Nous avons fabriqué une poudre de silice-alumine par coprécipitation ayant une composition de 2% SiO₂ et 98% Al₂O₃. Un support de catalyseur d'hydrocraquage contenant cette silice-alumine et la zéolithe Nu-86 de l'exemple 1 a été ensuite fabriqué. Pour cela on utilise 19,7 % poids de la zéolithe Nu-86 de l'exemple 1 que l'on mélange à 80,3 % poids d'une matrice composée de la silice alumine préparée ci-dessus. Ce mélange de poudre a été ensuite mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air.

Exemple 4 : Préparation de catalyseurs d'hydrocraquage contenant une zéolithe NU-86 et une silice-alumine

Les extrudés de support contenant une silice-alumine et une zéolithe Nu-86 de l'exemple 3 sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur NU86SiAl-NiMoP obtenus sont indiquées dans le tableau 3.

Nous avons imprégné l'échantillon de catalyseur NU86-SiAl-NiMoP par une solution aqueuse renfermant du borate d'ammonium de manière à imprégner 2% masse de B₂O₃. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU86-SiAl-NiMoPB qui contient donc du silicium dans la matrice silice-alumine.

Les caractéristiques des catalyseurs NU86-SiAl-NiMo sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des catalyseurs NU86-SiAl-NiMo

Catalyseur	NU86-SiAl-NiMo P	NU86-SiAl-NiMo PB
MoO ₃ (% pds)	13,4	13,3
NiO (% pds)	3,0	2,8
P ₂ O ₅ (% pds)	4,2	4,1
B ₂ O ₃ (% pds)	0	2,0
SiO ₂ (% pds)	15,5	15,2
Complément à 100% composé majoritairement de Al ₂ O ₃ (% pds)	63,9	62,6

5 Exemple 5: Préparation d'un support de catalyseur d'hydrocraquage contenant une zéolithe NU-87

La matière première utilisée est une zéolithe NU-87, qui possède un rapport atomique Si/Al global égal à 17,2, une teneur pondérale en sodium correspondant à un rapport atomique Na/Al égal à 0,144. Cette zéolithe NU-87 a été synthétisée d'après la
10 demande de brevet européen EP-A-0.377.291.

Cette zéolithe NU-87 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 6 heures. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges
15 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-87 et possède un rapport Si/Al = 17,4 et un rapport Na/Al=0,002. Ses autres caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4

Echantillon	Diffraction X : Paramètres						Adsorption	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Crist. ⁽¹⁾ (%)	S _{BET} (m ² /g)	V ⁽²⁾
NH4-NU-87	14,35	22,34	25,14	151,53	3840	100	466	0,19

⁽¹⁾ Cristallinité, ⁽²⁾ V à P/P₀=0,19 en ml N₂ liquide/g

5 Un support de catalyseur d'hydrocraquage contenant une zéolithe NU-87 est fabriqué de la façon suivante : on utilise 20 % poids d'une zéolithe NU-87 que l'on mélange à 80 % poids d'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air.

10

Exemple 6: Préparation de catalyseurs d'hydrocraquage contenant une zéolithe NU-87

15 Les extrudés de support contenant une zéolithe NU-87 de l'exemple 5 sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur NU87Mo obtenus sont indiquées dans le tableau 5.

20 Le catalyseur NU87Mo a ensuite été imprégné par une solution aqueuse renfermant du borate d'ammonium pour obtenir un dépôt de 1,8 %masse de B₂O₃. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU87MoB. De la même manière, on a ensuite préparé un catalyseur NU87MoSi par imprégnation du catalyseur NU87Mo par une émulsion de silicone Rhodorsil EP1 (Rhône-Poulenc) de manière à déposer 1,5% de SiO₂. Les extrudés imprégnés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. Enfin, un catalyseur NU87MoBSi a été obtenu imprégnation du catalyseur NU87No par une solution aqueuse renfermant le borate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1(Rhône-Poulenc). Les extrudés imprégnés sont alors séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec.

30

Les extrudés de l'exemple 5 ci-dessus sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur NU87NiMo obtenus sont indiquées dans le tableau 5.

Les extrudés sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur NU87NiMoP obtenus sont indiquées dans le tableau 5.

Nous avons ensuite imprégné l'échantillon de catalyseur NU87NiMoP par une solution aqueuse renfermant du diborate d'ammonium. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU87NiMoPB.

Un catalyseur NU87NiMoPSi a été obtenu par la même procédure que le catalyseur NU87NiMoPB ci-dessus mais en remplaçant dans la solution d'imprégnation le précurseur de bore par l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1.

Enfin, un catalyseur NU87NiMoPBSi a été obtenu par la même procédure que les catalyseurs ci-dessus mais en utilisant une solution aqueuse renfermant le diborate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1. On ajoute ensuite à ce catalyseur du fluor par imprégnation d'une solution d'acide fluorhydrique diluée de manière à déposer environ 1 % en poids de fluor. Après séchage pendant une nuit à 120°C et calcination à 550°C pendant 2 heures sous air sec on obtient le catalyseur NU87NiMoPBSiF. Les teneurs finales en oxydes des catalyseurs NU87NiMo sont indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des catalyseurs NU87Mo et NU87NiMo

Catalyseur	NU87Mo	NU87Mo B	NU87Mo Si	NU87Mo BSi
MoO ₃ (% pds)	14,3	14,0	14,0	13,8
B ₂ O ₃ (% pds)	0	1,9	0	1,8
SiO ₂ (% pds)	15,4	15,1	16,6	16,3
Complément à 100% composé majoritairement de Al ₂ O ₃ (% pds)	70,3	69,0	69,3	68,1

Catalyseur	NU87 NiMo	NU87N iMo P	NU87 NiMo PB	NU87 NiMo PSi	NU87Ni Mo PBSi	NU87Ni Mo PBSiF
MoO ₃ (% pds)	13,4	13,4	13,1	13,1	12,9	12,8
NiO (% pds)	3,1	3,1	3,1	3,1	3,0	3,0
P ₂ O ₅ (% pds)	0	4,35	4,3	4,2	4,2	4,2
B ₂ O ₃ (% pds)	0	0	1,8	0	1,7	1,7
SiO ₂ (% pds) global	14,8	14,3	14,0	15,5	15,3	15,1
F (% pds)	0	0	0	0	0	0,9
Complément à 100% (majoritairement composé de Al ₂ O ₃ (% pds)	68,7	64,85	63,7	64,1	62,9	62,3

5

Le catalyseur NU87NiMoP a ensuite été imprégné par une solution aqueuse renfermant du nitrate de manganèse. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU87NiMoPMn. On imprégne ensuite ce catalyseur par une solution aqueuse renfermant le baborate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1(Rhone-Poulenc). Les extrudés imprégnés sont alors séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec et on obtient

10

le catalyseur NU87NiMoPMnBSi. On ajoute ensuite à ce catalyseur du fluor par imprégnation d'une solution d'acide fluorhydrique diluée de manière à déposer environ 1 % en poids de fluor. Après séchage pendant une nuit à 120°C et calcination à 550°C pendant 2 heures sous air sec on obtient le catalyseur NU87NiMoPMnBSiF. Les teneurs pondérales de ces catalyseurs sont indiquées dans le tableau 5bis.

Catalyseur	NU87Ni Mo PMn	NU87Ni Mo PMnBSi	NU87Ni Mo PMnBSi F
MoO ₃ (% pds)	13,1	12,7	12,6
NiO (% pds)	3,1	3,0	2,9
MnO ₂ (% pds)	1,9	1,8	1,8
P ₂ O ₅ (% pds)	4,3	4,1	4,1
B ₂ O ₃ (% pds)	0	1,9	1,9
SiO ₂ (% pds) global	13,9	14,8	14,7
F (%pds)	0	0	0,9
Complément à 100% (majoritairement composé de Al ₂ O ₃ (% pds)	63,7	61,7	61,1

10 Tableau 5bis : Caractéristiques des catalyseurs NU87NiMo contenant du manganèse

L'analyse, par microsonde électronique, des catalyseurs NU87NiMoPSi, NU86NiMoPBSi, NU86NiMoPBSiF (tableau 5) et des catalyseurs NU87NiMoPMnBSi, NU87NiMoPMnBSiF (tableau 5 bis) montre que le silicium ajouté au catalyseur selon
15 l'invention est principalement localisé sur la matrice et se trouve sous forme de silice amorphe.

Exemple 7 : Préparation d'un support contenant une zéolithe Nu-87 et une silice-alumine

Nous avons fabriqué une poudre de silice-alumine par coprécipitation ayant une
5 composition de 4% SiO₂ et 96% Al₂O₃. Un support de catalyseur d'hydrocraquage
contenant cette silice-alumine et la zéolithe Nu-87 de l'exemple 5 a été ensuite
fabriqué. Pour cela on utilise 20,1 % poids de la zéolithe Nu-87 de l'exemple 5 que
l'on mélange à 79,9 % poids d'une matrice composée de la silice alumine préparée
ci-dessus. Ce mélange de poudre a été ensuite mélangé à une solution aqueuse
10 contenant de l'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis
malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à
travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les
extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C
pendant 2 heures sous air.

15

Exemple 8 : Préparation de catalyseurs d'hydrocraquage contenant une zéolithe NU-87 et une silice-alumine

Les extrudés de support contenant une silice-alumine et une zéolithe Nu-87 de
20 l'exemple 7 sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange
d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique,
séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs
pondérales en oxydes du catalyseur NU87-SiAl-NiMoP obtenus sont indiquées dans
le tableau 6.

25

Nous avons imprégné l'échantillon de catalyseur NU87-SiAl-NiMoP par une solution
aqueuse renfermant du biborate d'ammonium de manière à imprégner 2% masse de
B₂O₃. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en
eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à
30 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé NU87-SiAl-
NiMo PB qui contient donc du silicium dans la matrice silice-alumine.

Les caractéristiques des catalyseurs NU87-SiAl-NiMo sont résumées dans le tableau
6.

Tableau 6 : Caractéristiques des catalyseurs NU87-SiAl-NiMo

Catalyseur	NU87-SiAl-NiMo P	NU87-SiAl-NiMo PB
MoO ₃ (% pds)	13,4	13,1
NiO (% pds)	3,0	2,9
P ₂ O ₅ (% pds)	4,2	4,1
B ₂ O ₃ (% pds)	0	2,0
SiO ₂ (% pds)	16,4	16,1
Complément à 100% composé majoritairement de Al ₂ O ₃ (% pds)	63,1	61,9

5 Exemple 9 : Comparaison des catalyseurs en hydrocraquage d'un gazole sous vide à conversion partielle.

Les catalyseurs dont les préparations sont décrites dans les exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à pression modérée sur une charge pétrolière dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

Densité (20/4)	0,921
Soufre (% poids)	2,46
Azote (ppm poids)	1130
Distillation simulée	
point initial	365°C
point 10 %	430°C
point 50 %	472°C
point 90 %	504°C
point final	539°C
point d'écoulement	+ 39°C

L'unité de test catalytique comprend deux réacteurs en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow). Dans le premier réacteur, celui dans lequel la charge passe en premier, on introduit le catalyseur de première étape

d'hydrotraitement HTH548 vendu par la société Procatalyse comprenant un élément du groupe VI et un élément du groupe VIII déposés sur alumine. Dans le second réacteur, celui dans lequel la charge passe en dernier, on introduit un catalyseur d'hydrocraquage décrits ci-dessus. Dans chacun des réacteurs, on introduit 40 ml de catalyseur. Les deux réacteurs fonctionnent à la même température et à la même pression. Les conditions opératoires de l'unité de test sont les suivantes :

Pression totale	5 MPa
Catalyseur d'hydrotraitement	40 cm ³
Catalyseur d'hydrocraquage	40 cm ³
Température	400°C
Débit d'hydrogène	20 l/h
Débit de charge	40 cm ³ /h

Les deux catalyseurs subissent une étape de sulfuration in-situ avant réaction.

10 Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée.

Les performances catalytiques sont exprimées par la conversion brute à 400°C (CB), par la sélectivité brute en distillats moyens (SB) et par les conversions en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrodézotation (HDN). Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

La conversion brute CB est prise égale à :

20 $CB = \% \text{ pds de } 380^{\circ}\text{C} \text{ moins de l'effluent}$

La sélectivité brute SB en distillats moyens est prise égale à :

$SB = 100 \cdot \text{poids de la fraction } (150^{\circ}\text{C}-380^{\circ}\text{C}) / \text{poids de la fraction } 380^{\circ}\text{C} \text{ moins de l'effluent}$

25

La conversion en hydrodésulfuration HDS est prise égale à :

$HDS = (S_{\text{initial}} - S_{\text{effluent}}) / S_{\text{initial}} \cdot 100 = (24600 - S_{\text{effluent}}) / 24600 \cdot 100$

La conversion en hydrodézotation HDN est prise égale à :

30 $HDN = (N_{\text{initial}} - N_{\text{effluent}}) / N_{\text{initial}} \cdot 100 = (1130 - N_{\text{effluent}}) / 1130 \cdot 100$

Dans le Tableau suivant, nous avons reporté la conversion brute CB à 400°C, la sélectivité brute SB, la conversion en hydrodésulfuration HDS et la conversion en hydrodézotation HDN pour les catalyseurs.

5 Tableau 7 : Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage partiel à 400°C

	CB (%pds)	SB	HDS (%)	HDN (%)
NiMo/NU-86-Al	49,6	59,7	98,7	95,7
NiMoP/NU-86-Al	49,6	60,2	99,3	96,2
NiMoPB/NU-86-Al	49,9	61,3	99,4	97,1
NiMoP/Nu86-SiAl	49,7	59,5	98,3	95,5
NiMoPB/ Nu86-SiAl	46,2	59,9	98,1	97,7
NiMoPSi/NU-86-Al	50,2	59,9	99,6	97,9
NiMoPBSi/NU-86-Al	50,5	60,4	99,7	98,1
NiMo/NU-87-Al	47,7	68,1	98,6	95,0
NiMoP/NU-87-Al	47,8	68,2	99,1	95,3
NiMoPB/NU-87-Al	48,4	68,4	99,3	96,4
NiMoP/Nu87-SiAl	46,7	69,5	98,3	95,5
NiMoPB/ Nu87-SiAl	46,2	68,3	98,1	96,3
NiMoPSi/NU-87-Al	48,6	68,9	99,4	98,1
NiMoPBSi/NU-87-Al	49,1	68,1	99,6	98,3

10 Les résultats du tableau 7 montrent que l'ajout de B et/ou de Si aux catalyseurs NiMo/NU-86 ou NiMo/NU-87 et NiMoP/NU-86 ou NiMoP/NU-87 apporte une amélioration des performances du catalyseur en conversion quelque soit la zéolithe du groupe NU-86 et NU-87. En effet, les catalyseurs selon l'invention (NU87NiMoB, NU87NiMoSi, NU87NiMoPBSi, NU87NiMoB, NU87NiMoSi et NU87NiMoPBSi) présentent une activité plus grande, c'est à dire des conversions plus élevées pour une même réaction de température de 400°C, que les catalyseurs non conforme (NU87NiMo, NU87NiMoP et NU87NiMo e NU87NiMoP). Les catalyseurs de

15 l'invention contenant du bore et/ou du silicium sont donc particulièrement intéressants pour l'hydrocraquage partiel de charge de type distillats sous vide contenant de l'azote à une pression d'hydrogène modérée.

De plus les résultats du tableau 7 montrent qu'il est avantageux d'introduire le silicium sur le catalyseur déjà préparé (série NU87NiMo et NU87NiMo) plutôt que sous la

forme d'un support contenant du silicium obtenu à partir d'une silice-alumine (série NU87-SiAl-NiMo et NU86-SiAl-NiMo). Il est donc particulièrement avantageux d'introduire le silicium sur un précurseur contenant déjà les éléments du groupe VIB et/ou VIII et éventuellement au moins l'un des éléments P, B et F.

5

Exemple 10 : Comparaison des catalyseurs en hydrocraquage d'un gazole sous vide à haute conversion

Les catalyseurs dont les préparations sont décrites aux exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à conversion élevée (60-100%). La charge pétrolière est un distillat sous vide hydrotraité dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

15

Densité (20/4)	0,869
Soufre (ppm poids)	502
Azote (ppm poids)	10
Distillation simulée	
point initial	298 °C
point 10 %	369 °C
point 50 %	427 °C
point 90 %	481 °C
point final	538 °C

Cette charge a été obtenue par hydrotraitement d'un distillat sous vide sur un catalyseur HR360 vendu par la société Procatalyse comprenant un élément du groupe VIB et un élément du groupe VIII déposés sur alumine.

20

On ajoute à la charge 0,6% poids d'aniline et 2% poids de diméthyl-disulfure afin de simuler les pressions partielles d'H₂S et d'NH₃ présente dans la deuxième étape d'hydrocraquage. La charge ainsi préparée est injectée dans l'unité de test d'hydrocraquage qui comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Le catalyseur est sulfuré par un mélange n-hexane/DMDS + aniline jusqu'à 320 °C. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration

25

réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée. Les conditions opératoires de l'unité de test sont les suivantes :

Pression totale	9 Mpa
Catalyseur	80 cm ³
Température	360-420°C
Débit d'hydrogène	80 l/h
Débit de charge	80 cm ³ /h

- 5 Les performances catalytiques sont exprimées par la température qui permet d'atteindre un niveau de conversion brute de 70 % et par la sélectivité brute en distillats moyen 150-380°C. Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

10

La conversion brute CB est prise égale à :

$$CB = \% \text{ pds de } 380^{\circ}\text{C}^{\text{moins}} \text{ de l'effluent}$$

380°C^{moins} représente la fraction distillée à une température inférieure ou égale à 380°C.

15

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

$$SB = 100 * \text{poids de la fraction (150}^{\circ}\text{C-380}^{\circ}\text{C)} / \text{poids de la fraction } 380^{\circ}\text{C}^{\text{moins}} \text{ de l'effluent}$$

20

La température de réaction est fixée de façon à atteindre une conversion brute CB égale à 70% poids. Dans le tableau 8 suivant, nous avons reporté la température de réaction et la sélectivité brute pour les catalyseurs décrits dans les tableaux 3 et 3bis, 4 et 4 bis.

Tableau 8
 Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage
 haute conversion (70%)

	T(°C)	SB
NiMo/NU-86	373	36,0
NiMoP/NU-86	371	36,2
NiMoPB/NU-86	370	36,3
NiMoPSi/NU-86	369	37,4
NiMoPBSi/NU-86	367	36,3
NiMoPBSiF/NU-86	365	37,1
NiMoPMn/NU-86	371	37,3
NiMoPMnBSi/NU-86	368	37,1
NiMoPMnBSiF/NU-86	365	37,4
NiMo/NU-87	384	30,6
NiMoP/NU-87	383	32,5
NiMoPB/NU-87	380	32,9
NiMoPSi/NU-87	379	32,7
NiMoPBSi/NU-87	378	32,3
NiMoPBSiF/NU-87	376	34,4
NiMoPMn/NU-87	380	32,9
NiMoPMnBSi/NU-87	378	33,4
NiMoPMnBSiF/NU-87	375	34,1

Mo/NU-86	373	34,1
MoB/ NU-86	373	33,9
MoSi/ NU-86	372	33,0
MoBSi/ NU-86	371	33,6
Mo/NU-87	385	30,6
MoB/ NU-87	384	30,3
MoSi/ NU-87	383	29,6
MoBSi/ NU-87	383	29,1

L'ajout de bore et/ou de silicium aux catalyseurs contenant une zéolithe du groupe NU-86 et NU-87 permet d'améliorer l'activité en conversion, ce qui se traduit par une diminution de la température de réaction nécessaire pour atteindre 70% de conversion. De plus, si l'on ajoute du manganèse et/ou du fluor on constate également une amélioration de l'activité convertissante avec une nette amélioration de la sélectivité brute en distillats moyens. On attribue cet effet à une fonction hydrogénante exaltée par les dopants Mn et/ou F.

Les catalyseurs contenant de la zéolithe NU-86 ou Nu-87 de l'invention contenant du bore et du silicium sont donc particulièrement intéressants pour l'hydrocraquage à haute conversion de charge de type distillats sous vide à une pression d'hydrogène modérée.

REVENDEICATIONS

5

1. Catalyseur renfermant un support contenant au moins une matrice, au moins une zéolithe choisi parmi la zéolithe NU-86 et la zéolithe NU-87, ledit catalyseur renfermant en outre au moins en métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIB et les métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, ledit catalyseur étant caractérisé en ce qu'il renferme à titre de promoteur au moins un élément choisi dans le groupe formé par le silicium et le bore.

10

2. Catalyseur selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il renferme en outre du phosphore.

15

3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce qu'il renferme en outre au moins un élément choisi dans le groupe VIIA de la classification périodique des éléments

20

4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il renferme en outre au moins un élément choisi dans le groupe VIIB de la classification périodique des éléments.

25

5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le silicium est introduit sous forme amorphe.

6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la zéolithe est sous forme hydrogène.

30

7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 renfermant en poids par rapport au catalyseur

- 0,1 à 60% d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII

- 0,1 à 90% d'au moins une zéolithe choisie parmi la zéolithe NU-86 et la zéolithe NU-87
 - 0,1 à 99% d'au moins une matrice minérale amorphe ou mal cristallisée
 - 0,1 à 20% d'au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le bore et le silicium
 - 0 à 20% de phosphore
 - 0 à 20% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA
 - 0 à 20% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIB
- 5
- 10 8. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel
- a) on sèche et on pèse un solide ci-après dénommé précurseur, renfermant au moins les composés suivants: au moins une matrice, au moins une zéolithe choisie parmi la zéolithe NU-86 et la zéolithe NU-87, au moins un élément du groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII, le tout étant de préférence mis en forme
- 15
- b) on imprègne le solide précurseur défini à l'étape a), par au plus une solution aqueuse contenant au moins un élément choisi parmi le bore et le silicium
- 20
- c) on laisse reposer le solide humide obtenu à l'étape b) sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C,
- d) on sèche le solide obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 60 et 150°C
- 25
- e) on calcine le solide obtenu à l'étape d) à une température comprise entre 150 et 800°C
- 30 9. Procédé de préparation d'un catalyseur selon la revendication 8 tel qu'on introduit en outre à l'étape b) au moins un élément choisi parmi le phosphore, les éléments du groupe VIIA et les éléments du groupe VIIB.

10. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 8 à 9 dans lequel on procède à une calcination et à un séchage entre chaque imprégnation d'un élément.
- 5 11. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 ou préparé selon l'une des revendications 7 à 9 dans un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées.
- 10 12. Utilisation selon la revendication 11 telle que la charge est constituée d'au moins 80% en volume de composés dont les points d'ébullition sont d'au moins 350°C.
- 15 13. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 12 telle que la température est supérieure à 200°C, sous une pression supérieure à 0,1 Mpa, avec un taux de recyclage d'hydrogène supérieur à 50 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et avec une vvh comprise entre 0,1 et 20 h-1.
14. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 dans un procédé d'hydrocraquage partiel, avec un niveau de conversion inférieur à 55%.
- 20 15. Utilisation selon la revendication 14 telle que la température est supérieure ou égale à 230°C, sous une pression supérieure à 2 Mpa, avec une quantité d'hydrogène supérieure à 100 normaux litres d'hydrogène par litre de charge, avec une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 10h-1
- 25 16. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 dans un procédé d'hydrocraquage avec un niveau de conversion supérieur à 55%
- 30 17. Utilisation selon la revendication 16 telle que la température est supérieure ou égale à 230°C, sous une pression supérieure à 5 Mpa, avec une quantité d'hydrogène supérieure à 100 normaux litres d'hydrogène par litre de charge, avec une vitesse volumique horaire comprise entre 0,15 et 10h-1.
18. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 17 dans lequel on effectue une étape préalable d'hydrotraitement à une température comprise entre 350 et 460°C,

sous une pression supérieure à 3 Mpa, avec une quantité d'hydrogène supérieure à 100 normaux litres d'hydrogène par litre de charge, avec une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 5h-1 en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 554413
FR 9802313

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US 5 254 787 A (DESSAU RALPH M) 19 octobre 1993 * revendication 1 *	1
Y	US 4 613 720 A (PARISE JOHN B ET AL) 23 septembre 1986 * revendications 1,4 *	1
A	US 4 427 786 A (MIALE JOSEPH N ET AL) 24 janvier 1984	
A	EP 0 600 483 A (TOSOH CORP) 8 juin 1994	
A	EP 0 463 768 A (ICI PLC) 2 janvier 1992	
A	EP 0 377 291 A (ICI PLC) 11 juillet 1990	
A	EP 0 378 916 A (ICI PLC) 25 juillet 1990	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
4 novembre 1998		Thion, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)