

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2023/110650 A1

(43) Date de la publication internationale
22 juin 2023 (22.06.2023)

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 47/18 (2006.01) B01J 29/80 (2006.01)
B01J 29/10 (2006.01) C10G 47/20 (2006.01)
B01J 29/12 (2006.01) B01J 29/42 (2006.01)
B01J 29/16 (2006.01) B01J 29/48 (2006.01)

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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2022/085088

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :

09 décembre 2022 (09.12.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2113729 16 décembre 2021 (16.12.2021) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON
(FR).

(72) Inventeurs : DODIN, Mathias ; IFP Energies nouvelles -
1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). DAUDIN, Antoine ; IFP Energies nouvelles
- 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: HYDROCRACKING CATALYST COMPRISING A SPECIFIC ZEOLITE Y AND AN MFI-STRUCTURE ZEOLITE FOR PRODUCING A STEAM-CRACKING FEEDSTOCK

(54) Titre : CATALYSEUR D'HYDROCRAQUAGE COMPRENANT UNE ZEOLITHE Y SPECIFIQUE ET UNE ZEOLITHE DE TYPE MFI POUR LA PRODUCTION D'UNE CHARGE DE VAPOCRAQUAGE

(57) Abstract: The invention relates to a hydrocracking catalyst comprising at least one hydro-dehydrogenating element selected from the group formed of the non-noble elements from groups VIB and VIII of the periodic table taken alone or in a mixture, and a support comprising at least one porous inorganic matrix, an MPI-structure zeolite and a zeolite Y having an initial lattice constant a_0 of the unit cell greater than 24.32 Å and a Bronsted acidity greater than 200 micromol/g.

(57) Abrégé : L'invention décrit un catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble pris seul ou en mélange de la classification périodique, et un support comprenant au moins une matrice minérale poreuse, une zéolithe de type structural MPI et une zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å et une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole/g.



WO 2023/110650 A1

CATALYSEUR D'HYDROCRAQUAGE COMPRENANT UNE ZEOLITHE Y SPECIFIQUE ET UNE ZEOLITHE DE TYPE MFI POUR LA PRODUCTION D'UNE CHARGE DE VAPOCRAQUAGE

Domaine de l'invention

5 L'invention concerne un catalyseur d'hydrocraquage à base de zéolithe USY et de zéolithe de type structural MFI ainsi que son utilisation pour la production d'une coupe légère comprenant la coupe naphta légère et les gaz en C1-C4 par hydrocraquage de coupes pétrolières de type distillats sous vide et gazole. Ce type de procédé est notamment utilisé dans les schémas destinés à la conversion de charges hydrocarbonées pour la production d'intermédiaires
10 pétrochimiques et carburants essences.

Les catalyseurs d'hydrocraquage sont généralement classés sur la base de la nature de leur fonction acide, en particulier les catalyseurs comprenant une fonction acide amorphe de type silice alumine et les catalyseurs comprenant une fonction craquante zéolithique telle que la zéolithe Y ou la zéolithe beta.

15 Les catalyseurs d'hydrocraquage sont également classés en fonction du produit majoritaire recherché lors de leur utilisation dans un procédé d'hydrocraquage, les deux produits principaux étant les distillats moyens et le naphta.

On entend par coupe naphta une coupe pouvant présenter des points d'ébullition compris entre celui des composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbones par molécule (ou 68°C
20 de point d'ébullition) jusqu'à 175°C et inclut la coupe essence.

On entend par coupe naphta légère, la fraction pétrolière comprenant les composés comprenant des hydrocarbures à 5 atomes de carbones jusqu'aux composés ayant un point d'ébullition inférieur à 80°C.

La coupe naphta légère (C5-80°C) ainsi que les gaz (C1-C4) produits constituent une charge
25 potentiellement valorisable par vapocraquage.

Il existe une forte demande pour les coupes valorisable en pétrochimie. C'est la raison pour laquelle les raffineurs se sont focalisés depuis plusieurs années sur les catalyseurs d'hydrocraquage sélectifs envers les coupes légères et en particulier les coupes ayant un point

d'ébullition inférieur à 80 °C pour leur valorisation dans un vapocraqueur pour la production d'intermédiaires pétrochimiques tels que les oléfines (éthylène, propylène) et aromatiques (benzène, toluène, xylène).

Il est connu d'utiliser des catalyseurs à base de zéolithe de type FAU pour produire une coupe naphta.

La demande de brevet WO11067258 (Shell) décrit la préparation d'une zéolithe FAU ayant un paramètre de maille compris entre 24,42 et 24,52 angströms (Å), un rapport molaire silice sur alumine (SAR) compris entre 10 et 15, et une surface comprise entre 910 et 1020 m²/g. la famille enseigne que le catalyseur comprenant cette zéolithe est particulièrement sélectif envers la coupe naphta lorsqu'il est utilisé dans un procédé de conversion de coupes hydrocarbonées.

La demande de brevet WO040487988 (Shell) décrit un procédé d'hydrocraquage utilisant un catalyseur comprenant une zéolithe Y ayant un paramètre de maille faible compris entre 24,10 et 24,40 angströms (Å), un rapport molaire silice sur alumine (SAR) supérieur à 12 et de préférence compris entre 20 et 100 et une surface spécifique BET supérieure à 850 m²/g et un volume microporeux supérieur à 0,28 ml/g. WO040487988 enseigne que les zéolithes ayant un faible paramètre de maille sont connues pour être sélectives envers la coupe distillats moyens mais moins actives que les zéolithes ayant un paramètre de maille plus élevé. Les catalyseurs comprenant les zéolithes à faible paramètre de maille selon l'invention de WO040487988 permettent néanmoins d'obtenir l'activité élevée combinée à une bonne sélectivité en distillats moyens.

En tentant de développer un nouveau catalyseur d'hydrocraquage sélectif envers les coupes légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C, le demandeur a découvert, de manière surprenante, qu'un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non nobles de la classification périodique, et un support comprenant au moins une matrice minérale poreuse, une zéolithe de type structural MFI et une zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å, et une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole/g permet d'obtenir à la fois une activité et une sélectivité améliorées vers ladite coupe légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C (comprenant la coupe naphta légère et gaz), notamment par rapport aux catalyseurs de l'état de la technique.

Objet de l'invention

Plus précisément, la présente invention concerne un catalyseur d'hydrocraquage sélectif envers les coupes légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C, comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe
5 VIB et du groupe VIII non noble pris seul ou en mélange de la classification périodique, et un support comprenant au moins une matrice minérale poreuse, une zéolithe de type structural MFI et une zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å et une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole/g.

Un autre objet de la présente invention est un procédé d'hydrocraquage d'une charge
10 hydrocarbonée en présence dudit catalyseur.

Un avantage de la présente invention est de fournir un catalyseur d'hydrocraquage permettant l'obtention d'une sélectivité améliorée vers la coupe légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C lorsque ledit catalyseur est utilisé dans un procédé d'hydrocraquage selon l'invention, comparativement aux catalyseurs de l'état de l'art et en particulier par rapport aux catalyseurs
15 comprenant uniquement une zéolithe Y.

Selon un mode de réalisation avantageux, le catalyseur selon l'invention comprend une zéolithe Y présentant des caractéristiques spécifiques en combinaison avec une zéolithe de code structural MFI.

Un avantage du mode de réalisation avantageux de la présente invention est de fournir un
20 catalyseur d'hydrocraquage comprenant ladite zéolithe Y présentant des caractéristiques spécifiques, en particulier, une zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire compris entre 24,32 et 24,40 Å, et de manière très préférée compris entre 24,34 Å et 24,38 Å, et une acidité de Bronsted comprise entre 300 et 500 micromole/g, de manière très préférée entre 320 et 500 micromole/g et de manière encore plus préférée entre
25 comprise entre 325 et 425 micromole/g, un volume microporeux déterminée par adsorption d'azote supérieur à 0,28 ml/g et de manière préférée supérieur à 0,285 ml/g et avantageusement inférieur à 0,34 ml/g et une surface spécifique mesurée par physisorption d'azote selon la méthode B.E.T. comprise entre 700 et 1000 m²/g, et une zéolithe de code structural MFI permettant non seulement l'obtention d'une sélectivité améliorée vers la coupe
30 légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C lorsque ledit catalyseur est utilisé dans un

procédé d'hydrocraquage selon l'invention, mais également une activité améliorée par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

Dans la présente invention, la sélectivité des catalyseurs d'hydrocraquage pour la production de coupe légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C est déterminée pendant un test catalytique et correspond à la fraction, en pourcentage poids, du produit bouillant dans la gamme de la coupe légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C, c'est-à-dire entre la température d'ébullition des gaz en C1 et des molécules ayant un point d'ébullition de 80 °C par rapport à la masse totale de produit en sortie du procédé.

Dans la présente invention, l'activité convertissante des catalyseurs d'hydrocraquage pour la production de coupe légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C est déterminée pendant un test catalytique en comparant la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 175°C pour une température fixée. Plus la conversion est élevée, plus le catalyseur est actif. Cette augmentation d'activité permet par exemple de limiter la consommation énergétique du procédé et d'accroître la durée de cycle d'utilisation du catalyseur, voire de traiter des charges moins réactives sans modification de la capacité et du schéma de procédé.

Dans toute la suite du texte, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T (SBET) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM 4365-19 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938). L'analyse de la texture par adsorption d'azote permet également de déterminer le volume microporeux, i.e. volume de pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm. Avant analyse, la poudre de zéolithe est activée à 500 °C pendant 5h.

De la même manière, le volume des mésopores est déterminé par adsorption d'azote. Dans toute la suite du texte, par « micropores », on entend des pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm, et par « mésopores », les pores dont l'ouverture est supérieure à 2 nm.

Dans toute la suite du texte, l'acidité de Brønsted de la zéolithe Y et MFI est mesurée par adsorption et thermodésorption consécutive de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge (FTIR). Cette méthode est conventionnellement utilisée pour caractériser les solides acides telles que les zéolithes Y comme décrit dans le périodique C. A. Emeis « Journal of Catalysis », 141,347, (1993). Avant analyse, la poudre de zéolithe est compactée sous la forme d'une pastille de 16 mm de diamètre et est activée sous vide secondaire à 450 °C. L'introduction de la pyridine en phase gazeuse en contact avec la pastille activée ainsi que l'étape de

thermodésorption sont réalisées à 150 °C. La concentration d'ion pyridinium détectée par FTIR après thermodésorption à 150 °C correspond à l'acidité de Brønsted de la zéolithe et est exprimée en micromole/g.

5 Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

10 Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.

15 Dans la suite du texte, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC, et le groupe VIB aux métaux de la colonne 6.

Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

20 **Description détaillée de l'invention**

La fonction hydro/deshydrogénante

Conformément à l'invention, le catalyseur comprend au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non nobles de la classification périodique, pris seuls ou en mélange.

25 De préférence, les éléments du groupe VIII sont choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, pris seuls ou en mélange, et de manière préférée parmi le nickel et le cobalt. De préférence, les éléments du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange. Les associations suivantes de métaux sont préférées : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, et de manière très préférée : nickel-

molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux telles que par exemple nickel-cobalt-molybdène.

La teneur du catalyseur en élément du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,5 et 8% en poids d'oxyde par rapport au poids total dudit catalyseur, de manière préférée entre 0,5 et 6% en poids d'oxyde et de manière très préférée entre 1,0 et 4% en poids d'oxyde. La teneur du catalyseur en élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 1 et 30% en poids d'oxyde par rapport au poids total dudit catalyseur, de manière préférée entre 2 et 25% en poids d'oxyde, de manière très préférée entre 5 et 20% en poids d'oxyde, et de manière encore plus préférée entre 5 et 16% en poids d'oxyde.

De manière préférée, le catalyseur mis en œuvre selon l'invention peut également contenir un élément promoteur choisi parmi le phosphore, bore, silicium, de manière très préférée du phosphore. Lorsque le catalyseur contient du phosphore, la teneur en phosphore est avantageusement comprise entre 0,5 et 10% en poids d'oxyde P_2O_5 par rapport au poids total dudit catalyseur, de manière préférée comprise entre 1 et 6% en poids d'oxyde P_2O_5 et de manière plus préférée entre 1 et 4% en poids d'oxyde P_2O_5 .

Le support

Le catalyseur selon l'invention comprend un support qui comprend et est de préférence constitué par au moins une matrice minérale poreuse, une zéolithe de type structural MFI et une zéolithe Y, de préférence une zéolithe désaluminée USY, ladite zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å, et une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole/g.

La matrice minérale poreuse utilisée dans le support du catalyseur, appelée encore liant, est avantageusement constituée d'au moins un oxyde réfractaire, de préférence choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice-alumine, l'argile, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et la zircone, pris seuls ou en mélange. De manière préférée, la matrice minérale poreuse est choisie parmi l'alumine et la silice-alumine, prises seules ou en mélange. De manière plus préférée, la matrice minérale poreuse est l'alumine. L'alumine peut avantageusement se présenter sous toutes ses formes connues de l'homme du métier. De manière très préférée, l'alumine est l'alumine gamma, par exemple la boehmite.

De préférence, ledit support comprend de 15 à 55%poids de liant, de manière préférée de 25% à 50% en poids, et de manière très préférée entre 25% et 40% en poids, par rapport au poids total dudit support.

5 Selon l'invention, le support comprend une zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å.

De préférence, le paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire de la zéolithe Y utilisée est inférieur à 24,55 Å, de préférence compris entre 24,32 et 24,50 Å, de préférence compris entre 24,32 et 24,45 Å, de manière préférée compris entre 24,32 et 24,40 Å, et de manière très préférée compris entre 24,34 Å et 24,38 Å.

10 Le paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire de la zéolithe Y donné est la valeur du paramètre cristallin initial a_0 de la zéolithe Y utilisée dans la synthèse du catalyseur selon l'invention.

Le paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire de la zéolithe Y est mesuré par Diffraction des Rayons X selon la norme ASTM 03942-80.

15 Selon l'invention, ladite zéolithe Y présente une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole/g, de préférence comprise entre 250 et 500 micromole/g, de manière préférée entre 300 et 500 micromole/g, de manière très préférée entre 320 et 500 micromole/g et de manière encore plus préférée entre comprise entre 325 et 425 micromole/g.

20 De préférence, ladite zéolithe Y présente une surface spécifique mesurée par physisorption d'azote selon la méthode B.E.T. comprise entre 700 et 1000 m²/g, de préférence entre 750 et 950 m²/g, et de manière préférée entre 800 et 950 m²/g.

De préférence, ladite zéolithe Y présente un volume microporeux déterminée par adsorption d'azote supérieur à 0,26 ml/g, de préférence supérieure à 0,28 ml/g et de manière préférée supérieur à 0,285 ml/g et avantageusement inférieur à 0,34 ml/g.

25 De préférence, ladite zéolithe Y présente un rapport molaire silice sur alumine (SAR) compris entre 5 et 50 et de préférence entre 5 et 20 et de manière préférée supérieur à 5 et inférieur à 12.

De préférence, ladite zéolithe Y présente un volume mésoporeux supérieur à 0,12 ml/g, de préférence supérieur à 0,16 ml/g et de manière préférée compris entre 0,18 et 0,24 ml/g.

Dans un mode de réalisation particulièrement préférée, ladite zéolithe Y présente un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire compris entre 24,32 et 24,40 Å, et de manière très préférée compris entre 24,34 Å et 24,38 Å, et une acidité de Bronsted comprise entre 300 et 500 micromole/g, de manière très préférée entre 320 et 500 micromole/g et de manière encore plus préférée comprise entre 325 et 425 micromole/g, un volume microporeux déterminée par adsorption d'azote supérieur à 0,28 ml/g et de manière préférée supérieur à 0,285 ml/g et avantageusement inférieur à 0,34 ml/g et une surface spécifique mesurée par physisorption d'azote selon la méthode B.E.T. comprise entre 700 et 1000 m²/g.

Dans ce cas, le catalyseur d'hydrocraquage comprenant ladite zéolithe Y présentant des caractéristiques spécifiques, et une zéolithe de code structural MFI permet non seulement l'obtention d'une activité et d'une sélectivité améliorées vers la coupe légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C lorsque ledit catalyseur est utilisé dans un procédé d'hydrocraquage selon l'invention, mais également une activité améliorée par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur comprenant uniquement une zéolithe Y.

De préférence, ledit support présente une teneur en zéolithe Y, et de préférence en zéolithe désaluminée USY, comprise entre 15 à 80% poids par rapport au poids total dudit support, de préférence entre 20 à 75% poids, et de manière préférée entre 40 à 70% poids.

Lesdits zéolithes sont avantageusement définies dans la classification "Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition", Ch. Baerlocher, L. B. Mc Cusker, D.H. Olson, 6ème Edition, Elsevier, 2007, Elsevier".

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, la zéolithe Y, et de préférence la zéolithe désaluminée USY, présentant la caractéristique particulière définie ci-dessus et convenant pour la mise en œuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est avantageusement préparée à partir d'une zéolithe Y de type structural FAU présentant de préférence un rapport atomique global Si/Al après synthèse compris entre 2,3 et 2,8 et se présentant avantageusement sous forme NaY après synthèse. Ladite zéolithe Y de type structural FAU subit avantageusement une étape d'un ou plusieurs échanges ioniques avant de subir l'étape de désalumination. Le ou les échanges ioniques permettent de remplacer de manière partielle ou totale les cations alcalins appartenant aux groupes IA et IIA de la classification périodique présents en position cationique dans la zéolithe Y de type structural FAU brute de synthèse par des cations NH₄⁺ et de préférence des cations Na⁺ par des cations NH₄⁺.

On entend par échange partiel ou total des cations alcalins par des cations NH_4^+ , l'échange de 80 à 100 %, de manière préférée de 85 à 99,5 % et de manière plus préférée de 88 à 99 %, desdits cations alcalins par des cations NH_4^+ . A l'issue de la ou des étapes d'échange ionique, la quantité restante de cations alcalins, et de préférence la quantité restante de cations Na^+ , dans la zéolithe Y, par rapport à la quantité de cations alcalins, de préférence Na^+ , initialement présente dans la zéolithe Y, est avantageusement compris entre 0 et 20 %, de préférence entre 0,5 et 15 % et de manière préférée entre 1,0 et 12 %.

De préférence, cette étape met en œuvre plusieurs échange ionique avec une solution contenant au moins un sel d'ammonium choisi parmi les sels de chlorate, sulfate, nitrate, phosphate, ou acétate d'ammonium, de manière à éliminer au moins en partie, les cations alcalins et de préférence les cations Na^+ présents dans la zéolithe. De préférence, le sel d'ammonium est le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .

Ainsi, la teneur restante en cations alcalins et de préférence en cations Na^+ dans la zéolithe Y à l'issue de l'étape d'échange(s) ionique(s) est de préférence telle que le rapport molaire cation alcalin/aluminium et de préférence le rapport molaire Na/Al , est compris entre 0:1 et 0:1, de préférence compris entre 0:1 et 0,005:1, et de manière plus préférée entre 0:1 et 0,008:1.

Le rapport cation alcalin/aluminium, de préférence Na/Al , désiré est obtenu en ajustant la concentration en NH_4^+ de la solution d'échange ionique, la température d'échange ionique et le nombre d'échanges ioniques. La concentration de la solution d'échange ionique en NH_4^+ varie avantageusement entre 0,01 et 12 mol.L⁻¹, et de préférence entre 1,00 et 10 mol.L⁻¹. La température de l'étape d'échange ionique est avantageusement comprise entre 20 et 100 °C, de préférence entre 60 et 95 °C, de manière préférée entre 60 et 90 °C, de manière plus préférée entre 60 et 85 °C et de manière encore plus préférée entre 60 et 80 °C. Le nombre d'échanges ioniques varie avantageusement entre 1 et 10 et de préférence entre 1 et 4.

Ladite zéolithe Y, de préférence de type structural FAU, obtenue peut ensuite subir une étape de traitement de désalumination. Ladite étape de désalumination peut avantageusement être réalisée par toutes les méthodes connues de l'Homme du métier. De manière préférée, la désalumination est réalisée par un traitement thermique éventuellement en présence de vapeur d'eau (ou steaming selon la terminologie anglo-saxonne) et/ou par une ou plusieurs attaques acides avantageusement réalisées par traitement avec une solution aqueuse d'acide minéral ou organique.

De préférence, l'étape de désalumination met en œuvre un traitement thermique suivi d'une ou plusieurs attaques acides, ou seulement une ou plusieurs attaques acides.

De préférence, le traitement thermique éventuellement en présence de vapeur d'eau auquel est soumis ladite zéolithe Y est réalisé à une température comprise entre 200 et 900 °C, de
5 préférence entre 300 et 900 °C, de manière encore plus préférée entre 400 et 750 °C. La durée dudit traitement thermique est avantageusement supérieure ou égale à 0,5 h, de préférence comprise entre 0,5 h et 24 h, et de manière très préférée entre 1 h et 12 h. Dans le cas où le traitement thermique est réalisé en présence d'eau, le pourcentage volumique de vapeur d'eau durant le traitement thermique est avantageusement compris entre 5 et 100 %, de
10 préférence entre 20 et 100 %, de manière très préférée entre 40 et 100 %. La fraction volumique autre que la vapeur d'eau éventuellement présente est formée d'air. Le débit de gaz formé de vapeur d'eau et éventuellement d'air est avantageusement compris entre 0,2 L.h-1.g-1 et 10 L.h-1.g-1 de la zéolithe Y.

Le traitement thermique permet d'extraire les atomes d'aluminium de la charpente de la
15 zéolithe Y tout en maintenant le rapport atomique global Si/Al de la zéolithe traitée inchangée.

L'étape de traitement thermique en présence de vapeur d'eau peut avantageusement être répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la zéolithe Y désaluminée USY convenant pour la mise en œuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention et possédant un paramètre cristallin a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32
20 Å.

L'étape de traitement thermique éventuellement en présence de vapeur d'eau est avantageusement suivie d'une étape d'attaque acide. Ladite attaque acide permet d'éliminer en partie ou en totalité les débris aluminiques issus de l'étape de traitement thermique en présence de vapeur d'eau et qui bouchent en partie la porosité de la zéolithe désaluminée ;
25 l'attaque acide permet donc de déboucher la porosité de la zéolithe désaluminée.

L'attaque acide peut avantageusement être réalisée par mise en suspension de la zéolithe Y, qui a éventuellement subi préalablement un traitement thermique, dans une solution aqueuse contenant un acide minéral ou organique. L'acide minéral peut être l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique ou l'acide borique. L'acide organique
30 peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide malique, l'acide lactique, ou tout autre acide organique soluble dans

l'eau. La concentration de la solution en acide minéral ou organique dans la solution varie avantageusement entre 0,01 et 2,0 mol.L-1, et de préférence entre 0,5 et 1,0 mol.L-1. La température de l'étape d'attaque acide est avantageusement comprise entre 20 et 100 °C, de préférence entre 60 et 95 °C, de manière préférée entre 60 et 90 °C et de manière plus préférée entre 60 et 80 °C. La durée de l'attaque acide est avantageusement comprise entre 5 minutes et 8 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures, et de manière préférée entre 1 heure et 2 heures.

À l'issue de la ou des étapes de traitement thermique éventuellement en présence de vapeur d'eau et éventuellement de l'étape d'attaque acide, le procédé de modification de ladite zéolithe Y comporte avantageusement une étape d'au moins un échange partiel ou total des cations alcalins et de préférence des cations Na⁺ encore présents en position cationique dans la zéolithe Y. L'étape d'échange ionique est réalisée de manière similaire à l'étape d'échange ionique décrite ci-dessus.

A l'issue de la ou des étapes de traitement thermique éventuellement en présence de vapeur d'eau et éventuellement de l'étape d'attaque acide et éventuellement de l'étape d'échange partiel ou total des cations alcalins et de préférence des cations Na⁺, le procédé de modification de ladite zéolithe Y peut comporter une étape de calcination. Ladite calcination permet d'éliminer les espèces organiques présentes au sein de la porosité de la zéolithe, par exemples celles apportées par l'étape d'attaque acide ou par l'étape d'échange partiel ou total des cations alcalins. De plus, ladite étape de calcination permet de générer la forme protonée de la zéolithe Y et de lui conférer une acidité en vue de ses applications.

La calcination peut avantageusement être réalisée en four à moufle ou en four tubulaire, sous air sec ou sous atmosphère inerte, en lit léché ou en lit traversé. La température de calcination est avantageusement comprise entre 200 et 800 °C, de préférence entre 450 et 600 °C, et de manière préférée entre 500 et 550 °C. La durée du palier de calcination est avantageusement comprise entre 1 et 20 heures, de préférence entre 6 et 15 heures, et de manière préférée entre 8 et 12 heures.

Ainsi, ladite zéolithe Y obtenue et de préférence ladite zéolithe désaluminée USY présente un paramètre cristallin a_0 initial de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å, et une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole /g.

Conformément à l'invention, le support comprend également une zéolithe de type structural MFI.

Les zéolithes de type structural MFI sont des solides microporeux cristallisés et ont été décrites dans la littérature (G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature*, vol. 272, p. 437-438, 1978 ; D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier, *J. Phys. Chem.*, vol. 85, p. 2238-2243, 1981 ; H. van Koningsveld, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites*, vol. 10, p. 235-242, 1990). La structure cristalline de ces matériaux est décrite dans les documents « Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites », Ed. M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Fifth Revised Edition, 2007, p. 280-281 et « Atlas of zeolite framework types », C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Sixth Revised Edition, 2007, p. 212-213.

Les procédés de préparation des zéolithes de code structural MFI sont également décrits dans lesdits documents.

Ladite zéolithe de code structural MFI présente une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles d'oxydes, définie par la formule générale suivante : (96-a) $XO_2 : a/2 Y_2O_3 : a/2 M_2/nO$, dans laquelle X représente au moins un élément tétravalent, Y représente au moins un élément trivalent, M est au moins un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux de valence n, et $x < 27$.

X est préférentiellement choisi parmi le silicium, le germanium, le titane et le mélange d'au moins deux de ces éléments tétravalents, très préférentiellement X est le silicium et Y est préférentiellement choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium et le gallium, très préférentiellement Y est l'aluminium. M est préférentiellement choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces métaux et très préférentiellement M est le sodium. De manière préférée, X représente le silicium, ladite zéolithe de code structural MFI selon l'invention est alors un solide entièrement silicique lorsque l'élément Y est absent de la composition de ladite zéolithe de code structural MFI. Il est également avantageux d'employer comme élément X un mélange de plusieurs éléments, en particulier un mélange de silicium avec un autre élément X choisi parmi le germanium et le titane, de préférence le germanium. Ainsi, lorsque le silicium est présent en mélange avec un autre élément X, ladite zéolithe de code structural MFI selon l'invention est alors un métallo-silicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans « Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites », Ed. M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Fifth Revised Edition, 2007, p. 280-281 lorsqu'il se trouve sous sa forme

calcinée. De manière encore plus préférée et en présence d'un élément Y, X étant le silicium et Y étant l'aluminium : ladite zéolithe de code structural MFI selon l'invention est alors un aluminosilicate. De préférence, ladite zéolithe de code structural MFI selon l'invention est sous forme aluminosilicate.

5 De manière préférée, la zéolithe de code structural MFI est la ZSM-5.

De préférence, le rapport molaire du nombre d'atomes de silicium sur le nombre d'atomes d'aluminium Si/Al est inférieur à 100, de préférence inférieur à 70, de manière très préférée inférieur à 50.

10 La zéolithe de code structural MFI entrant dans la composition du support du catalyseur selon l'invention est avantageusement échangée par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium de la zéolithe de code structural MFI qui une fois calcinée conduit à la forme acide (H+) de ladite zéolithe de code structural MFI. Cette étape d'échange peut être effectuée à toute étape de la préparation du catalyseur, c'est-à-dire après l'étape de préparation de la zéolithe de code structural MFI,
15 après l'étape de mise en forme de la zéolithe Y et de la zéolithe de code structural MFI par un liant minéral poreux, ou encore après l'étape d'introduction de la phase hydro-déshydrogénante.

Ladite zéolithe de code structural MFI entrant dans la composition du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut être au moins en partie, sous forme acide, c'est-
20 à-dire sous forme H+.

La zéolithe de code structural MFI utilisée dans le support selon l'invention présente avantageusement une surface spécifique mesurée par physisorption d'azote selon la méthode B.E.T. comprise entre 300 et 600 m²/g, de préférence entre 350 et 550 m²/g, et de manière préférée entre 400 et 500 m²/g.

25 Ladite zéolithe MFI présente une acidité de Bronsted supérieure à 100 µmol/g de zéolithe et de préférence comprise entre 100 et 450 µmol/g, de manière préférée entre 110 et 250 µmol/g et de manière très préférée entre 130 -230 µmol/g.

De préférence, le support présente avantageusement une teneur en zéolithe de code structural MFI comprise entre 2 et 40%, de préférence entre 5 et 35%, et de manière préférée
30 entre 7 et 30% poids en poids par rapport au poids total dudit support.

De préférence, le rapport pondéral de ladite zéolithe Y sur ladite zéolithe de code structural MFI et de préférence ZSM-5 dans le catalyseur est compris entre 1 et 40.

De préférence, le rapport pondéral de ladite zéolithe Y sur ladite zéolithe de code structural MFI et de préférence ZSM-5 dans le catalyseur est compris entre 1 et 20, et de préférence entre 1,2 et 15, et de manière préférée entre 1,5 et 8.

Ce rapport pondéral est calculé à partir des masses sèches de zéolithes, c'est-à-dire les masses des zéolithes corrigées de leur teneur en eau déterminée par mesure de Perte Au Feu à 1000 °C. (masse sèche)

De préférence, le support comprend de la zéolithe USY et une zéolithe de code structural MFI, il est de préférence constitué de :

- 15 à 80%, de préférence de 20 à 75%, et de manière préférée de 40 à 70%, en poids par rapport au poids total dudit support d'une zéolithe Y, de préférence d'une zéolithe désaluminée USY, présentant un paramètre cristallin a_0 initial de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å ;

- de 2 et 40%, de préférence entre 4 et 35%, et de manière préférée entre 7 et 30% poids par rapport au poids total dudit support d'une zéolithe de code structural MFI ; et

- de 5 à 83% poids, de préférence entre 15% à 50% en poids, et de manière très préférée entre 20% et 40% en poids par rapport au poids total dudit support d'au moins une matrice minérale poreuse.

De préférence, le catalyseur présente une teneur en zéolithe Y comprise entre 7 et 78% poids par rapport au poids total dudit catalyseur.

De préférence, ledit catalyseur présente une teneur en zéolithe de code structural MFI, comprise entre 2 et 39% poids par rapport au poids total dudit catalyseur.

De préférence, ledit catalyseur présente une teneur en au moins une matrice minérale poreuse comprise entre 4 et 81% poids par rapport au poids total dudit catalyseur.

Le catalyseur d'hydrocraquage présentant avantageusement un rapport Y/MFI compris dans ces gammes permet non seulement l'obtention d'une sélectivité améliorée vers la coupe légère ayant un point d'ébullition inférieur à 80 °C lorsque ledit catalyseur est utilisé dans un

procédé d'hydrocraquage selon l'invention, mais également une activité améliorée comparativement aux catalyseurs de l'état de l'art.

Préparation du catalyseur

5 Le catalyseur est avantageusement préparé selon les méthodes classiques utilisées dans l'art antérieur.

En particulier, le catalyseur est préparé selon un procédé de préparation comprenant :

- une étape de préparation du support comprenant :

- le mélange d'au moins une matrice minérale poreuse avec une zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å et une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole /g, avec une zéolithe de code structural MFI, le rapport pondéral de ladite zéolithe Y sur ladite zéolithe de code structural MFI dans le catalyseur étant avantageusement compris entre 1 et 40 et

- la mise en forme dudit mélange ;
- l'introduction d'au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB de la classification périodique, de préférence le nickel et le cobalt, les éléments du groupe VIII non nobles de la classification périodique, de préférence le fer, le cobalt, le nickel, et leurs mélanges, et de manière préférée le nickel et le cobalt, et leurs mélanges, sur le support par :

- addition d'au moins un précurseur dudit élément lors de la mise en forme de façon à introduire au moins une partie dudit élément,

- imprégnation du support avec au moins un précurseur dudit élément,

- éventuellement une étape de séchage et/ou de calcination à l'issue de la préparation du support et/ou de l'étape d'introduction d'au moins un élément hydro-déshydrogénant.

25 Plus particulièrement, le catalyseur est préparé selon un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

a) préparation de la zéolithe Y de préférence la zéolithe désaluminée USY présentant la caractéristique cristallographique spécifique revendiquée selon le procédé décrit ci-dessus,

b) préparation de la zéolithe de code structural MFI,

c) mélange avec une matrice minérale poreuse et mise en forme pour obtenir le support,

d) introduction d'au moins un élément hydro-déshydrogénant sur le support par l'une au moins des méthodes suivantes :

- addition d'au moins un précurseur dudit élément lors de la mise en forme de façon à introduire au moins une partie dudit élément,
- 5 • imprégnation du support avec au moins un précurseur dudit élément hydro-déshydrogénant,

Eventuellement séchage et/ou calcination des produits obtenus à l'issue de chacune des étapes de préparation a) ou b) ou c) ou d).

10 Le support peut avantageusement 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 coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

15 Le support est de préférence 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 polylobes tels que, trilobes, quadrilobes ou polylobes de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. 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 3 mm et de façon encore plus particulière entre 1,0 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques
20 (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. Toute autre forme peut être utilisée.

25 Une des méthodes préférées de mise en forme consiste à co-malaxer lesdites zéolithes avec le liant, de préférence d'alumine, sous forme de gel humide pendant quelques dizaines de minutes, de préférence entre 10 et 40 minutes, puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris de préférence entre 0,5 et 5 mm.

Selon une autre des méthodes préférées de mise en forme, lesdites zéolithes peuvent être introduites au cours de la synthèse de la matrice minérale poreuse. Par exemple, selon ce mode préféré de la présente invention, lesdites zéolithes Y et de code structural MFI sont ajoutées au cours de la synthèse d'une matrice minérale poreuse, telle que par exemple une
30 matrice silico-aluminique : dans ce cas, lesdites zéolithes peuvent être avantageusement

ajoutées à un mélange composé d'un composé d'alumine en milieu acide avec un composé de silice totalement soluble.

5 L'introduction des éléments du groupe VIB et/ou VIII peut avoir lieu éventuellement lors de l'étape de mise en forme, par addition d'au moins un composé dudit élément, de façon à introduire au moins une partie dudit élément.

10 L'introduction d'au moins un élément hydro-déshydrogénant peut avantageusement être accompagnée de celle d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, bore, silicium et de préférence le phosphore et éventuellement de l'introduction d'un élément du groupe VIIA et/ou VB. Le solide mis en forme est éventuellement séché à une température comprise entre 60 et 250 °C et éventuellement calciné à une température de 250 à 800 °C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 6 heures.

15 L'étape d'introduction d'au moins un élément hydro-déshydrogénant est avantageusement réalisée par une méthode bien connue de l'homme du métier, en particulier par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné ou séché, et de préférence calciné, par une solution contenant les précurseurs des éléments du groupe VIB et/ou VIII, éventuellement le précurseur d'au moins un élément promoteur et éventuellement le précurseur d'au moins un élément du groupe VIIA et/ou du groupe VB.

20 De manière préférée, ladite étape d) est réalisée par une méthode d'imprégnation à sec par une solution contenant les précurseurs de la fonction hydro/déshydrogénante, c'est-à-dire des éléments du groupe VIB et/ou VIII, éventuellement suivi d'une étape de séchage et de préférence sans étape de calcination.

25 Dans le cas où le catalyseur de la présente invention contient un métal non noble du groupe VIII, les métaux du groupe VIII sont de préférence introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, après ceux du groupe VIB ou en même temps que ces derniers.

L'introduction d'au moins un élément hydro-déshydrogénant peut ensuite être éventuellement suivie d'un séchage à une température comprise entre 60 et 250 °C et éventuellement d'une calcination à une température comprise entre 250 et 800 °C.

30 Les sources de molybdène et de tungstène sont avantageusement choisies parmi les oxydes et les hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels

d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium.

Les sources d'éléments du groupe VIII non nobles qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilisera les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les phosphates, les halogénures comme par exemple les chlorures, les bromures et les fluorures, les carboxylates comme par exemple les acétates et les carbonates.

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 d'un composé organique basique contenant de l'azote tel 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. Les acides tungsto-phosphorique ou tungsto-molybdique peuvent être employés.

La teneur en phosphore est ajustée, sans que cela ne limite la portée de l'invention, de telle manière à former un composé mixte en solution et/ou sur le support, par exemple tungstène-phosphore ou molybdène-tungstène-phosphore. Ces composés mixtes peuvent être des hétéropolyanions. Ces composés peuvent être des hétéropolyanions d'Anderson, par exemple.

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le biborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut 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 tel 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.

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, 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 silicone ou l'acide silicique mis en suspension dans l'eau.

Les sources d'éléments du groupe VB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de niobium, on peut utiliser les oxydes, tel que le pentaoxyde de diniobium Nb_2O_5 , l'acide niobique $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les hydroxydes de niobium et les polyoxoniobates, les alkoxydes de niobium de formule $\text{Nb}(\text{OR}_1)_3$ où R_1 est un radical alkyle, l'oxalate de niobium $\text{NbO}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$, le niobate d'ammonium. On utilise de préférence l'oxalate de niobium ou le niobate d'ammonium.

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.

Procédé d'hydrocraquage

Le catalyseur selon l'invention est alors avantageusement mis en œuvre dans un procédé d'hydrocraquage en particulier de production de naphta. Le catalyseur mis en œuvre dans un procédé d'hydrocraquage, comme le procédé selon l'invention, peut être avantageusement sous forme sulfurée. Les métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII non nobles dudit catalyseur sont donc présents sous forme sulfurée.

Les catalyseurs utilisés dans les procédés selon la présente invention sont alors avantageusement soumis préalablement à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en forme sulfurée 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 d'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.

Un autre objet de la présente invention a également pour objet un procédé d'hydrocraquage d'au moins une charge hydrocarbonée, de préférence sous forme liquide, dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C, à une température comprise entre 200 °C et 480 °C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa, avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée compris entre 80 et 5000 litres par litre et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée, de préférence liquide, par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹, en présence du catalyseur selon l'invention.

De manière avantageuse, le catalyseur selon l'invention est utilisé dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention après une section dite de prétraitement contenant un ou plusieurs catalyseur(s) d'hydrotraitement pouvant être tout catalyseur connu de l'Homme du métier et qui permet de réduire la teneur en certains contaminants de la charge (voir ci-après) tels que l'azote, le soufre ou les métaux. Les conditions d'opération (VVH, température, pression, débit d'hydrogène, liquide, configuration réactionnelle etc..) de cette section dite de prétraitement peuvent être diverses et variées en accord avec le savoir de l'Homme du métier.

Charges

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrocraquage selon l'invention. La charge mise en œuvre dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C, de préférence dont au moins 60% poids, de manière préférée dont au moins 75% poids et de manière plus préférée dont au moins 80% poids des composés, présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C.

La charge 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, et les huiles désasphaltées, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, prises seules ou en mélange. On peut citer des charges d'origines renouvelables (telles que huiles végétales, graisses animales, huile de conversion hydrothermale ou de pyrolyse de la biomasse lignocellulosique) ainsi que des huiles de pyrolyse de plastique. La liste ci-dessus n'est pas limitative. Lesdites charges ont de préférence un point d'ébullition T5 supérieur à 300 °C, de préférence supérieur à 340 °C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 300 °C, et de manière préférée supérieur à 340 °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.

De manière avantageuse, lorsque le catalyseur selon l'invention est mis en œuvre après une section d'hydrotraitement telle que décrite précédemment, la teneur en azote, soufre, métaux ou asphaltènes du liquide injecté dans le procédé selon l'invention mettant en œuvre le catalyseur selon l'invention se voit réduite. De manière préférée, la teneur en azote organique

de la charge traitée dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est alors comprise, après hydrotraitement, entre 0 et 200 ppm, de préférence entre 0 et 50 ppm, et de manière encore plus préférée entre 0 et 30 ppm. La teneur en soufre est de préférence inférieure à 1000 ppm et celle en asphaltène est de préférence inférieure à 200 ppm alors que la teneur en métaux (Ni ou V) est inférieure à 1 ppm.

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut comprendre une étape de fractionnement entre le prétraitement de la charge et le ou les réacteur(s) d'hydrocraquage mettant en œuvre le catalyseur selon l'invention. Dans le cas préféré où le procédé d'hydrocraquage est opéré sans fractionnement (gaz et liquide) entre le prétraitement et le ou les réacteur(s) d'hydrocraquage mettant en œuvre le catalyseur selon l'invention, l'azote et le soufre éliminé du liquide après le prétraitement se trouvent injectés sous la forme de NH_3 et d' H_2S dans le(s) réacteur(s) contenant le catalyseur selon l'invention.

Conformément à l'invention, le procédé d'hydrocraquage de ladite charge hydrocarbonée selon l'invention est mis en œuvre à une température comprise entre 200 °C et 480 °C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa, avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée compris entre 80 et 5000 litres par litre et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹.

De préférence, le procédé d'hydrocraquage selon l'invention opère en présence d'hydrogène, 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 la vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹, de préférence 0,1 et 6 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 100 et 2000 L/L.

Le procédé peut être conduit en une étape ou deux étapes selon le niveau de conversion de la charge visée, avec ou sans recyclage de la fraction non convertie. Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé de manière non limitative dans l'une ou les deux étapes du procédé d'hydrocraquage, seul ou en combinaison avec un autre catalyseur d'hydrocraquage.

Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés 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%pds et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 100%pds.

Les exemples illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

5 Exemple 1 - Préparation d'un catalyseur A comparatif

Le support du catalyseur A est préparé par mise en forme par malaxage-extrusion de 70% poids de zéolithe USY ayant un paramètre de maille 24,37 Å, un rapport SiO₂/Al₂O₃ molaire de 11, une surface spécifique mesurée par physisorption d'azote selon la méthode B.E.T. de 864 m²/g, un volume microporeux déterminé par adsorption d'azote de 0,29 ml/g et une
10 acidité de Bronsted de 339 µmol/g en présence de boehmite commerciale Pural SB3 (Sasol).

Les extrudés obtenus sont séchés à 80 °C puis calcinés à 600 °C sous air humide (5%pds d'eau par kg d'air sec). Le support calciné comprend, sur base sèche, 70% poids de zéolithe USY, et 30% poids d'alumine. Après imprégnation à sec, le catalyseur est séché à 120 °C sous air.

15 Le catalyseur A est préparé par imprégnation à sec du support ainsi obtenu à l'aide d'une solution aqueuse contenant les éléments Ni, Mo. Cette solution est obtenue par dissolution des précurseurs suivants dans l'eau : nitrate de nickel, et heptamolybdate d'ammonium. La quantité de précurseurs en solution est ajustée en fonction des concentrations ciblées sur le catalyseur final.

20 Les pourcentages massiques dans le catalyseur A sont respectivement : 15,1% poids de molybdène (sous forme MoO₃), 3,3% poids de nickel (sous forme NiO) sur base sèche.

Exemple 2 – Préparation d'un catalyseur B selon l'invention

Le support du catalyseur B est préparé par mise en forme par malaxage-extrusion de 50% poids de zéolithe USY ayant un paramètre de maille 24,37 Å, un rapport SiO₂/Al₂O₃ molaire
25 de 11, une surface spécifique mesurée par physisorption d'azote selon la méthode B.E.T. de 864 m²/g, un volume microporeux déterminée par adsorption d'azote de 0,29 ml/g et une acidité de Bronsted de 339 µmol/g, et 20% poids de zéolithe ZSM-5 commerciale (CBV5020, Zeolyst) ayant un rapport SiO₂/Al₂O₃ molaire de 49,6, une surface spécifique mesurée par

physisorption d'azote selon la méthode B.E.T. de 422 m²/g et une acidité de Bronsted de 150 µmol/g, en présence de boehmite commerciale (Pural SB3, Sasol).

Les extrudés obtenus sont séchés à 80 °C puis calcinés à 600 °C sous air humide (5%pds d'eau par kg d'air sec). Le support calciné comprend, sur base sèche, 50% poids de zéolithe USY, 20% poids de zéolithe ZSM-5 et 30% poids d'alumine, soit un rapport pondéral Y/ZSM-5 = 2,5 dans le catalyseur. Après imprégnation à sec, le catalyseur est séché à 120 °C sous air.

Le catalyseur B est préparé par imprégnation à sec du support ainsi obtenu à l'aide d'une solution aqueuse contenant les éléments Ni, Mo. Cette solution est obtenue par dissolution des précurseurs suivants dans l'eau : nitrate de nickel, et heptamolybdate d'ammonium. La quantité de précurseurs en solution est ajustée en fonction des concentrations ciblées sur le catalyseur final.

Les pourcentages massiques dans le catalyseur B sont respectivement : 15,1% poids de molybdène (sous forme MoO₃), 3,3% poids de nickel (sous forme NiO) sur base sèche.

Exemple 3

Les performances des catalyseurs décrits précédemment sont évaluées en hydrocraquage d'une charge comprenant une fraction distillats sous vide et gazole en une étape à l'aide d'une unité pilote de test isotherme en configuration downflow.

Cette charge de test subit un hydrotraitement (HDT). Après cette étape d'hydrotraitement, la charge de test présente une densité à 15 °C de 0,8755 g/mL, une teneur résiduelle en azote de 23 ppm pds et une teneur résiduelle en soufre de 16 ppm pds. Le point initial de la distillation simulée pour cette charge de test après hydrotraitement est de 163,3 °C et le point final de 578,7 °C. Le point à 50%pds de la distillation simulée est à 391,7 °C. Afin de simuler la pression partielle d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac généré par l'étape d'HDT du procédé, la charge de test est additivée respectivement de DMDS et d'aniline de manière à obtenir 8820 ppm pds de soufre et 1900 ppm pds d'azote dans la charge additivée finale.

Chaque catalyseur est évalué séparément et est sulfuré préalablement au test d'hydrocraquage sous charge SRGO ou gazole straight run c'est-à-dire gazole issue de la distillation directe du pétrole additivée de 4% poids de diméthylsulfure (DMDS) et 2% poids d'aniline. La sulfuration est conduite à VVH de 2 h⁻¹ (VVH = Vitesse Volumique Horaire), un

rapport volumique H₂/charge de 1000 NL/L, une pression totale de 140 bar (soit 14,0 MPa) et une température de palier de 350 °C pendant 6 heures.

- Après sulfuration, les conditions opératoires sont ajustées à celles utilisées pour le test d'hydrocraquage : VVH de 1,5 h⁻¹, un rapport volumique H₂/charge de 1000 NL/L, une pression totale de 140 bar (soit 14,0 MPa). La température des réacteurs est fixée à 380°C afin d'évaluer l'activité convertissante des catalyseurs après 150 heures sous charge.

L'activité convertissante est déterminée à partir de la conversion nette et définie comme le rendement en coupe (ou fraction) de point d'ébullition inférieure à 175 °C moins le rendement en coupe de point d'ébullition inférieure à 175 °C présente dans la charge de test.

- 10 Les performances du catalyseur B selon l'invention sont comparées à celles du catalyseur A pris comme référence et reportées dans le Tableau 1. L'activité relative est obtenue par différence de la conversion nette entre le catalyseur selon l'invention et celle obtenue pour le catalyseur A référence. De même le rendement relatif en coupe légère inférieure à 80 °C est pris par différence des rendements obtenus. Cette coupe légère comprend la fraction gaz (C1-C4) et la fraction naphta léger (C5-80 °C). Une valeur positive induit une activité ou un rendement supérieur.

Tableau 1

Catalyseurs	Paramètre de maille USY (Å)	SBET USY (m ² /g)	V _{micr} o USY (ml/g)	Acidité de la zéolithe Y (μmole/g)	Rapport massique USY/ZSM-5	USY (%pds par rapport au support)	ZSM-5 (%pds par rapport au support)	Activité relative (%pds)	Rendement relatif (%pds)		
									Gaz (C1-C4)	Naphta léger (C5-80 °C)	Gaz + Naphta léger (C1-80 °C)
A (comparatif)	24,37	864	0,29	339	-	70	0	0	0	0	0
B (selon l'invention)	24,37	864	0,29	339	2,5	50	20	3	1	0,2	1,2

Tableau 1. Caractéristiques et positionnement de l'activité et rendements relatifs des catalyseurs A et B.

Le catalyseur B selon l'invention permet à la fois une augmentation d'activité convertissante avec l'augmentation de la conversion de la coupe 175+ de 3% par rapport au catalyseur de référence et dans le même temps une augmentation du rendement en coupe inférieure à 80 °C de 1,2%pds.

- 5 Selon le besoin, ce gain d'activité pour la conversion en coupe légère permet à la fois d'assurer un rendement plus élevé en produits d'intérêt pour le vapocraquage sans modification des conditions opératoires du procédé. Cet avantage peut permettre un fonctionnement dans des conditions opératoires moins sévères, diminuant ainsi les coûts énergétiques pour un même niveau de rendement en coupe légère.

Revendications

1. Catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble pris seul ou en mélange de la classification périodique, et un support comprenant au moins une
5 matrice minérale poreuse, une zéolithe de type structural MFI et une zéolithe Y présentant un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire supérieur à 24,32 Å et une acidité de Bronsted supérieure à 200 micromole/g.
2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel les éléments du groupe VIII sont choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, pris seuls ou en mélange et de manière préférée parmi le nickel
10 et le cobalt, la teneur en élément du groupe VIII étant comprise entre 0,5 et 8% en poids d'oxyde, de manière préférée entre 0,5 et 6% en poids d'oxyde et de manière très préférée entre 1,0 et 4% en poids d'oxyde, par rapport au poids total dudit catalyseur.
3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel les éléments du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange, la teneur en
15 élément du groupe VIB étant comprise entre 1 et 30% en poids d'oxyde, de manière préférée entre 2 et 25% en poids d'oxyde, de manière très préférée entre 5 et 20% en poids d'oxyde, et de manière encore plus préférée entre 5 et 16% en poids d'oxyde, par rapport au poids total dudit catalyseur.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ladite zéolithe Y présente une
20 acidité de Bronsted comprise entre 250 et 500 micromole/g, de manière préférée entre 300 et 500 micromole/g, de manière très préférée entre 320 et 500 micromole/g et de manière encore plus préférée entre comprise entre 325 et 425 micromole/g.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire de la zéolithe Y est inférieur à 24,55 Å, de préférence compris entre
25 24,32 et 24,50 Å, de préférence compris entre 24,32 et 24,45 Å, de manière préférée compris entre 24,32 et 24,40 Å, et de manière très préférée compris entre 24,34 Å et 24,38 Å.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ladite zéolithe Y présente un volume microporeux déterminée par adsorption d'azote supérieur à 0,26 ml/g.
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite zéolithe code structural
30 MFI est une ZSM-5.

8. Catalyseur selon la revendication 7 dans lequel le rapport pondéral de ladite zéolithe Y sur ladite zéolithe ZSM-5 dans le catalyseur est compris entre 1 et 40.
9. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur présente une teneur en zéolithe Y comprise entre 7 et 78% poids par rapport au poids total dudit catalyseur.
- 5 10. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ledit catalyseur présente une teneur en zéolithe de code structural MFI comprise entre 2 et 39% poids par rapport au poids total dudit catalyseur.
- 10 11. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit catalyseur présente une teneur en au moins une matrice minérale poreuse comprise entre 4 et 81% poids par rapport au poids total dudit catalyseur.
- 15 12. Procédé d'hydrocraquage d'au moins une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C, à une température comprise entre 200 °C et 480 °C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa, avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée compris entre 80 et 5000 litres par litre et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur comprise entre 0,1 et 50 h⁻¹, en présence du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/085088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 47/18(2006.01)i; **B01J 29/10**(2006.01)i; **B01J 29/12**(2006.01)i; **B01J 29/16**(2006.01)i; **B01J 29/80**(2006.01)i;
C10G 47/20(2006.01)i; **B01J 29/42**(2006.01)i; **B01J 29/48**(2006.01)i

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)

C10G; B01J

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, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 20200100217 A (S OIL CORP [KR]; UNIV DONG A RES FOUND FOR IND ACAD COOP [KR]) 26 August 2020 (2020-08-26) claims	1-12
Y	US 2016214094 A1 (JIA JIFEI [US] ET AL.) 28 July 2016 (2016-07-28) claims	1-12
A	KANG YU-HONG ET AL. "Catalytic Hydroconversion of Ethanol-Soluble Portion from the Ethanolysis of Hecaogou Subbituminous Coal Extraction Residue to Clean Liquid Fuel over a Zeolite Y/ZSM-5 Composite Zeolite-Supported Nickel Catalyst" <i>ENERGY & FUELS</i> , WASHINGTON, DC, US., Vol. 34, No. 4, 16 April 2020 (2020-04-16), pages 4799-4807 DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03956 ISSN: 0887-0624, XP055935585 abstract	1-11
A	WO 2004047988 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; CREYGHTON EDWARD JULIUS [NL] ET AL.) 10 June 2004 (2004-06-10) cited in the application claims	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general 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 special 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

08 February 2023

Date of mailing of the international search report

16 February 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Van der Poel, Wim

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/085088

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	20200100217	A	26 August 2020	NONE			
US	2016214094	A1	28 July 2016	AU	2015200973	A1	11 August 2016
				CA	2881858	A1	22 July 2016
				US	2016214094	A1	28 July 2016
WO	2004047988	A1	10 June 2004	AU	2003298324	A1	18 June 2004
				BR	0316682	A	18 October 2005
				CA	2507351	A1	10 June 2004
				CN	1717277	A	04 January 2006
				EP	1565263	A1	24 August 2005
				JP	4813797	B2	09 November 2011
				JP	2006507923	A	09 March 2006
				KR	20050072149	A	08 July 2005
				RU	2338590	C2	20 November 2008
				UA	86193	C2	10 April 2009
				US	2004152587	A1	05 August 2004
				WO	2004047988	A1	10 June 2004
				ZA	200503826	B	29 November 2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/085088

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	C10G47/18	B01J29/10
	C10G47/20	B01J29/42
		B01J29/48
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) C10G B01J		
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, CHEM ABS Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	KR 2020 0100217 A (S OIL CORP [KR]; UNIV DONG A RES FOUND FOR IND ACAD COOP [KR]) 26 août 2020 (2020-08-26) revendications	1-12
Y	US 2016/214094 A1 (JIA JIFEI [US] ET AL) 28 juillet 2016 (2016-07-28) revendications	1-12
	----- -/--	
☒ 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		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 février 2023		16/02/2023
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 Van der Poel, Wim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	KANG YU-HONG ET AL: "Catalytic Hydroconversion of Ethanol-Soluble Portion from the Ethanolysis of Hecaogou Subbituminous Coal Extraction Residue to Clean Liquid Fuel over a Zeolite Y/ZSM-5 Composite Zeolite-Supported Nickel Catalyst", ENERGY & FUELS, vol. 34, no. 4, 16 avril 2020 (2020-04-16) , pages 4799-4807, XP055935585, WASHINGTON, DC, US. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03956 abrégé -----	1-11
A	WO 2004/047988 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; CREYGHTON EDWARD JULIUS [NL] ET AL.) 10 juin 2004 (2004-06-10) cité dans la demande revendications -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/085088

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 20200100217 A	26-08-2020	AUCUN	
US 2016214094 A1	28-07-2016	AU 2015200973 A1	11-08-2016
		CA 2881858 A1	22-07-2016
		US 2016214094 A1	28-07-2016
WO 2004047988 A1	10-06-2004	AU 2003298324 A1	18-06-2004
		BR 0316682 A	18-10-2005
		CA 2507351 A1	10-06-2004
		CN 1717277 A	04-01-2006
		EP 1565263 A1	24-08-2005
		JP 4813797 B2	09-11-2011
		JP 2006507923 A	09-03-2006
		KR 20050072149 A	08-07-2005
		RU 2338590 C2	20-11-2008
		UA 86193 C2	10-04-2009
		US 2004152587 A1	05-08-2004
		WO 2004047988 A1	10-06-2004
		ZA 200503826 B	29-11-2006