

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 931 833**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **08 02954**

51) Int Cl⁸ : C 10 G 65/12 (2006.01), C 10 G 65/00, 45/60, 47/12,
B 01 J 35/10, 35/08, 29/40, 29/70

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 28.05.08.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.12.09 Bulletin 09/49.

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) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial — FR et ENI S.P.A. — IT.

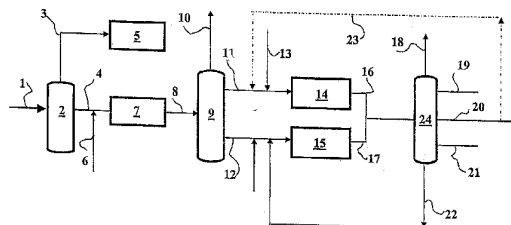
72) Inventeur(s) : BOUCHY CHRISTOPHE et CHAU-
MONNOT ALEXANDRA.

73) Titulaire(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial, ENI S.P.A..

74) Mandataire(s) : IFP.

54) PROCÉDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS PAR HYDROCRAQUAGE DE CHARGES ISSUES DU
PROCÉDE FISCHER-TROPSCH AVEC UN CATALYSEUR A BASE D'UN MATERIAU AMORPHE.

57) L'invention concerne un procédé de production de dis-
tillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par
synthèse Fischer-Tropsch, mettant en oeuvre un catalyseur
d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant au moins
un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe for-
mé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la
classification périodique et un support formé d'au moins un
matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiéar-
chisée et organisée, constitué d'au moins deux particules
sphériques élémentaires, chacune desdites particules com-
prenant une matrice à base d'oxyde de silicium, mésostruc-
turée, ayant un diamètre de mésopores compris entre 1,5 et
30 nm et présentant des parois amorphes et microporeuses
d'épaisseur comprise entre 1,5 et 50 nm, lesdites particules
sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200
microns.



FR 2 931 833 - A1



La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support formé d'au moins un matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée, constitué d'au moins deux particules sphériques élémentaires, chacune desdites particules comprenant une matrice à base d'oxyde de silicium, mésostructurée, ayant un diamètre de mésopores compris entre 1,5 et 30 nm et présentant des parois amorphes et microporeuses d'épaisseur comprise entre 1,5 et 50 nm, lesdites particules sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200 microns.

État de la technique antérieure

Dans le procédé Fischer Tropsch, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est transformé catalytiquement en produits oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont généralement exempts d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux. Ils ne contiennent également pratiquement peu ou pas d'aromatiques, de naphènes et plus généralement de cycles en particulier dans le cas de l'emploi de catalyseurs au cobalt. Par contre, ils peuvent présenter une teneur non négligeable en produits oxygénés qui, exprimée en poids d'oxygène, est généralement inférieure à 5% en poids environ et également une teneur en insaturés (produits oléfiniques en général) généralement inférieure à 10% en poids. Cependant, ces produits, principalement constitués de normales paraffines, ne peuvent être utilisés tels quels, notamment à cause de leurs propriétés de tenue à froid peu compatibles avec les utilisations habituelles des coupes pétrolières. Par exemple, le point d'écoulement d'un hydrocarbure linéaire contenant 20 atomes de carbone par molécule (température d'ébullition égale à 340°C environ c'est à dire souvent comprise dans la coupe distillats moyens) est de +37°C environ ce qui rend son utilisation impossible, la spécification étant de -15°C pour le gazole.

Les charges de départ destinées à être traitées dans une unité de gazéification produisant un gaz essentiellement constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène, connu par l'homme du métier sous le nom de gaz de synthèse, ledit gaz de synthèse permettant ensuite de recomposer un ensemble de coupes hydrocarbures au moyen du procédé Fischer Tropsch peuvent être issues de sources renouvelables telle que par exemple des charges de type lignocellulosique, telles que des déchets de bois ou de paille. Les produits

lignocellulosiques sont principalement formés de lignines et de cellulose. Les impuretés contenues dans ce type de charge biomasse lignocellulosiques sont essentiellement des impuretés solides, des métaux en particulier alcalins (Na, K), et des composés soufrés, ainsi que des composés chlorés et azotés.

5

Les charges de départ peuvent également être issues de sources renouvelables, telles que les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras et/ou des esters. Parmi les huiles végétales possibles, elles peuvent être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux suivants : colza, tournesol, soja, palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha cette liste n'étant pas limitative. Les huiles d'algues ou de poisson sont également pertinentes. Parmi les graisses possibles, on peut citer toutes les graisses animales telles que le lard ou les graisses composés de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration. Les charges ainsi définies contiennent des structures triglycérides et/ou acides gras, dont les chaînes grasses contiennent un nombre d'atomes de carbone compris entre 8 et 25.

10

15

20

Les charges de départ destinées à être traitées dans une unité de gazéification produisant un gaz essentiellement constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène, connu par l'homme du métier sous le nom de gaz de synthèse, ledit gaz de synthèse permettant ensuite de recomposer un ensemble de coupes hydrocarbures au moyen du procédé Fischer Tropsch peuvent également être issues du charbon finement moulu et purifié de manière à contenir une concentration en cendre réduite.

25

Les hydrocarbures issus du procédé Fischer-Tropsch comprenant majoritairement des n-paraffines doivent être transformés en produits plus valorisables tels que par exemple le gazole, le kérosène, qui sont obtenus, par exemple, après des réactions catalytiques d'hydroisomérisation.

30

Tous les catalyseurs utilisés actuellement en hydroconversion et/ou hydroisomérisation sont 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, tels que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines et les alumines silicées. La fonction hydrogénante

35

est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que les éléments fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium,

osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI tels que le chrome, le molybdène et le tungstène 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

5 hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Une troisième possibilité est d'utiliser une fonction acide forte et une fonction hydrogénante forte afin d'obtenir un catalyseur très actif mais également très sélectif envers l'isomérisation. Il est donc possible, en choisissant
10 judicieusement chacune des fonctions d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

Les catalyseurs conventionnels de l'hydrocraquage catalytique sont, pour leur grande majorité, constitués de supports faiblement acides, tels les silice-alumines ou les alumines silicées par exemple. Ces systèmes sont plus particulièrement utilisés pour produire des
15 distillats moyens de très bonne qualité. Beaucoup de catalyseurs du marché de l'hydrocraquage sont à base de silice-alumine associée à un métal du groupe VIII. Ces systèmes ont une très bonne sélectivité en distillats moyens, et les produits formés sont de bonne qualité (US 6 733 657). L'inconvénient de tous ces systèmes catalytiques à base de silice-alumine est, comme on l'a dit, leur faible activité. En revanche, les systèmes catalytiques à base de zéolithe (en particulier de zéolithe USY ou beta) sont très actifs pour
20 la réaction d'hydrocraquage mais peu sélectifs.

Dans la quête de nouveaux matériaux aluminosilicates, les matériaux dits "mésosstructurés", découverts au début des années 90, représentent une alternative séduisante (G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 4093). En effet, grâce
25 à des méthodes de synthèse dites de "chimie douce", des matériaux mésoporeux amorphes dont la taille et la morphologie des pores sont contrôlées ont été obtenus. Ces matériaux mésosstructurés sont ainsi générés à basse température par la coexistence en solution aqueuse ou dans des solvants polaires de précurseurs inorganiques avec des agents structurants, généralement des tensioactifs moléculaires ou supramoléculaires, ioniques ou
30 neutres. Le contrôle des interactions électrostatiques ou par liaisons hydrogènes entre les précurseurs inorganiques et l'agent structurant conjointement lié à des réactions d'hydrolyse/condensation du précurseur inorganique conduit à un assemblage coopératif des phases organique et inorganique générant des agrégats micellaires de tensioactifs de taille uniforme et contrôlée au sein d'une matrice inorganique. Ce phénomène d'auto-
35 assemblage coopératif, régi entre autres par la concentration en agent structurant, peut être induit par évaporation progressive d'une solution de réactifs dont la concentration en agent

structurant est inférieure à la concentration micellaire critique, ce qui peut conduire par exemple à la formation d'une poudre mésostructurée après atomisation de la solution (technique aérosol). La libération de la porosité est ensuite obtenue par élimination du tensioactif, celle-ci étant réalisée classiquement par des procédés d'extraction chimique ou par traitement thermique. En fonction de la nature des précurseurs inorganiques et de l'agent structurant employé ainsi que des conditions opératoires imposées, plusieurs familles de matériaux mésostructurés ont été développées. Pour exemple, la famille M41S initialement développée par Mobil (J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 27, 10834), constituée de matériaux mésoporeux obtenus via l'emploi de surfactants ioniques comme des sels d'ammonium quaternaire, possédant une structure généralement hexagonale, cubique ou lamellaire, des pores de taille uniforme comprise dans une gamme de 1,5 à 10 nm et des parois amorphes d'épaisseur de l'ordre de 1 à 2 nm a largement été étudiée. De même, l'utilisation d'agents structurants macromoléculaires amphiphiles de type copolymères à bloc, a conduit à l'élaboration de la famille de matériaux dénommée SBA, ces solides étant caractérisés par une structure généralement hexagonale, cubique ou lamellaire, des pores de taille uniforme comprise dans une gamme de 4 à 50 nm et des parois amorphes d'épaisseur comprise dans une gamme de 3 à 7 nm.

Cependant, il a été montré que, bien que présentant des propriétés texturales et structurales particulièrement intéressantes (en particulier pour le traitement des charges lourdes), les matériaux aluminosilicates mésostructurés ainsi obtenus développaient une activité catalytique en tout point semblable à celle de leurs homologues à porosité non organisée (D. Zaho, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelke, G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548 ; Y. -H. Yue, A. Gédéon, J. -L. Bonardet, J. B. d'Espinose, N. Melosh, J. Fraissard, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 129, 209). De nombreux travaux ont donc été entrepris dans le but de développer des matériaux présentant une microporosité de nature zéolithique et une porosité mésostructurée de façon à bénéficier simultanément des propriétés catalytiques propres aux zéolithes et des propriétés catalytiques et surtout texturales de la phase mésoporeuse organisée.

Un grand nombre de techniques de synthèse permettant de générer des matériaux présentant cette bi-porosité a ainsi été répertorié dans la littérature (US 6 669 924 ; Z. Zhang, Y. Han, F. Xiao, S. Qiu, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, B. Zou, Y. Wang, H. Sun, D. Zhao, Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5014 ; A. Karlsson, M. Stöcker, R. Schmidt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 27, 181 ; P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein,

Micropor. Mesopor. Mater., 2003, 64, 165 ; D. T. On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1036). D'un point de vue expérimental, à l'inverse de la technique "aérosol" citée préalablement, les matériaux aluminosilicates à porosité hiérarchisée ainsi définis ne sont pas obtenus par une concentration progressive des précurseurs inorganiques et de(s)
5 l'agent(s) structurant(s) au sein de la solution où ils sont présents mais sont classiquement obtenus par précipitation directe au sein d'une solution aqueuse ou dans des solvants polaires en jouant sur la valeur de la concentration micellaire critique de l'agent structurant. De plus, la synthèse de ces matériaux obtenus par précipitation nécessite une étape de mûrissement en autoclave ainsi qu'une étape de filtration de la suspension générée. Les
10 particules élémentaires habituellement obtenues ne présentent pas de forme régulière et sont caractérisées généralement par une taille variant généralement entre 200 et 500 nm et parfois plus.

En tentant de développer des catalyseurs d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de charge paraffiniques telles que les charges issues de la synthèse de Fischer-Tropsch, la
15 demanderesse a découvert un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur nouveau d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support comprenant au moins un matériau amorphe
20 comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée, ledit matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée étant constitué d'au moins deux particules sphériques élémentaires, chacune desdites particules comprenant une matrice à base d'oxyde de silicium, mésostructurée, ayant un diamètre de mésopores compris entre 1,5 et 30 nm et présentant des parois amorphes et microporeuses d'épaisseur comprise
25 entre 1,5 et 50 nm, lesdites particules sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200 microns.

Objet de l'invention

La présente invention concerne donc un procédé pour la production de distillats moyens. Ce
30 procédé permet d'augmenter la quantité de distillats moyens disponibles par hydrocraquage des composés paraffiniques les plus lourds, présents dans l'effluent de sortie de l'unité Fischer-Tropsch, et qui ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des coupes kérosène et gazole, par exemple la fraction 370°C*.

Plus précisément l'invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch mettant en œuvre un catalyseur particulier tel que défini dans la description qui suit.

- 5 La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support formé d'au moins un matériau amorphe comprenant
- 10 du silicium à porosité hiérarchisée et organisée, constitué d'au moins deux particules sphériques élémentaires, chacune desdites particules comprenant une matrice à base d'oxyde de silicium, mésostructurée, ayant un diamètre de mésopores compris entre 1,5 et 30 nm et présentant des parois amorphes et microporeuses d'épaisseur comprise entre 1,5 et 50 nm, lesdites particules sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200
- 15 microns.

- Ledit procédé opère avantageusement à une température comprise entre 270 et 400°C, une pression comprise entre 1 et 9 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹ et un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène
- 20 par litre de charge.

- De préférence, les parois amorphes de ladite matrice à base d'oxyde de silicium sont entièrement constituées d'entités proto-zéolithiques à l'origine de la microporosité. Celles-ci sont des espèces préparées à partir de réactifs utilisés pour la synthèse de zéolithes ou de
- 25 solides apparentés, la préparation desdites espèces n'ayant pas été menée jusqu'au stade de la formation de zéolithes cristallisées. Ainsi, les formulations conduisant à toute zéolithe ou solide apparenté développant des propriétés d'acidité peuvent être utilisées. Il en résulte que ladite matrice à base d'oxyde de silicium comprend, en outre, au moins un élément X, la nature chimique de X étant fonction de la composition desdites formulations employées.
- 30 Avantageusement, X est l'élément aluminium. La présente invention concerne également la préparation du catalyseur selon l'invention.

Intérêt de l'invention

- Le matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée constitutif
- 35 du catalyseur selon l'invention constitué d'une matrice inorganique mésostructurée, à base

d'oxyde de silicium, aux parois amorphes et microporeuses, présente simultanément les propriétés structurales et texturales propres aux matériaux à base d'oxyde de silicium et, plus précisément, aux matériaux aluminosilicates mésostructurés ainsi que des propriétés d'acido-basicité supérieures aux propriétés d'acido-basicité présentées par les matériaux aluminosilicates amorphes antérieurs, dépourvus de précurseurs d'entités proto-zéolithiques, et préparés selon des protocoles de synthèse bien connus de l'Homme du métier utilisant des précurseurs inorganiques de silice et d'alumine. Par ailleurs, la présence au sein d'une même particule sphérique de taille micrométrique voire nanométrique de mésopores organisés dans une matrice inorganique microporeuse et amorphe conduit à un accès privilégié des réactifs et des produits de la réaction aux sites microporeux lors de l'emploi du matériau comme élément constitutif du catalyseur selon l'invention dans des procédés pour la conversion de charges contenant des hydrocarbures, en particulier accompagnée d'une hydroisomérisation des n-paraffines longues contenues dans lesdites charges. De plus, le matériau selon l'invention est constitué de particules élémentaires sphériques, le diamètre de ces particules étant au maximum égal à 200 μm , de préférence inférieur à 100 μm , variant avantageusement de 50 nm à 20 μm , très avantageusement de 50 nm à 10 μm et de manière encore plus avantageuse de 50 nm à 3 μm . La taille limitée de ces particules ainsi que leur forme sphérique homogène permet d'avoir une meilleure diffusion des réactifs et des produits de la réaction lors de l'emploi du matériau comme élément constitutif du catalyseur selon l'invention dans des procédés pour la conversion de charges contenant des hydrocarbures.

L'ensemble des propriétés propres au matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée induit donc des propriétés catalytiques spécifiques au catalyseur selon l'invention comprenant ledit matériau lors de son utilisation dans un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch. En effet, en tentant de développer des catalyseurs d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de charges paraffiniques issues de la synthèse de Fischer-Tropsch, la demanderesse a découvert un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur nouveau d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support comprenant au moins ledit matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée.

Techniques de caractérisation

Le matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée constitutif du catalyseur selon l'invention est caractérisé par plusieurs techniques d'analyses et notamment par Diffraction des Rayons X aux bas angles (DRX aux bas angles), par

5 Volumétrie à l'azote (BET), par Microscopie Électronique à Transmission (MET) et par Fluorescence X (FX).

La Volumétrie à l'azote qui correspond à l'adsorption physique de molécules d'azote dans la porosité du matériau via une augmentation progressive de la pression à température constante renseigne sur les caractéristiques texturales (diamètre des mésopores, type de

10 porosité, surface spécifique) particulières du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention. En particulier, elle permet d'accéder à la valeur totale du volume microporeux et mésoporeux du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention. L'allure de l'isotherme d'adsorption d'azote et de la boucle d'hystérésis peut

15 renseigner sur la présence de la microporosité liée aux entités proto-zéolithiques constituant les parois amorphes de la matrice de chacune des particules sphériques du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention et sur la nature de la mésoporosité.

Dans l'exposé qui suit, le diamètre des mésopores ϕ du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention donné correspond au diamètre moyen à la désorption d'azote

20 défini comme étant un diamètre tel que tous les pores inférieurs à ce diamètre constituent 50% du volume poreux (V_p) mesuré sur la branche de désorption de l'isotherme azote. L'analyse quantitative de la microporosité du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention est effectuée à partir des méthodes "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) ou " α_s " (méthode proposée par Sing) qui correspondent à des transformées de

25 l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans l'ouvrage "*Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*" écrit par F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing, Academic Press, 1999. Ces méthodes permettent d'accéder en particulier à la valeur du volume microporeux caractéristique de la microporosité du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention ainsi qu'à la surface spécifique de

30 l'échantillon. Le solide de référence utilisé est une silice LiChrospher Si-1000 (M. Jaroniec, M. Kruck, J. P. Olivier, *Langmuir*, 1999, 15, 5410). Concernant la matrice mésostructurée du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention, la différence entre la valeur du diamètre des mésopores ϕ et la distance de corrélation entre mésopores d défini par DRX aux bas angles comme décrit ci-dessous permet d'accéder à la grandeur e où $e = d - \phi$ et est caractéristique de l'épaisseur des parois amorphes de la matrice mésostructurée du

35 matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention. De même, la courbe V_{ads} (ml/g) = $f(\alpha_s)$ obtenue via la méthode α_s citée ci-dessus est caractéristique de la présence

de microporosité au sein du matériau amorphe présent dans le catalyseur et conduit à une valeur du volume microporeux comprise dans une gamme de 0,01 à 0,4 ml/g. La détermination du volume microporeux et mésoporeux total et du volume microporeux

5 présent dans le catalyseur selon l'invention dans une gamme de 0,01 à 1 ml/g.

La technique de Diffraction des Rayons X aux bas angles (valeurs de l'angle 2θ comprises entre $0,5$ et 3°) permet de caractériser la périodicité à l'échelle nanométrique générée par la mésoporosité organisée du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention.

10 Dans l'exposé qui suit, l'analyse des rayons X est réalisée sur poudre avec un diffractomètre opérant en réflexion et équipé d'un monochromateur arrière en utilisant la radiation du cuivre (longueur d'onde de $1,5406 \text{ \AA}$). Les pics habituellement observés sur les diffractogrammes correspondants à une valeur donnée de l'angle 2θ sont associés aux distances inter

15 réticulaires $d_{(hkl)}$ caractéristiques de la symétrie structurale du matériau, ((hkl) étant les indices de Miller du réseau réciproque) par la relation de Bragg : $2 d_{(hkl)} * \sin(\theta) = n * \lambda$

Cette indexation permet alors la détermination des paramètres de maille (abc) du réseau direct, la valeur de ces paramètres étant fonction de la structure hexagonale, cubique, ou vermiculaire obtenue et caractéristique de l'organisation périodique des mésopores du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention.

20 L'analyse par Microscopie Électronique à Transmission (MET) est une technique également largement utilisée pour caractériser la mésostructuration du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention. Celle-ci permet la formation d'une image du solide étudié, les contrastes observés étant caractéristiques de l'organisation structurale, de la texture et de la morphologie des particules observées, la résolution de la technique atteignant au maximum $0,2 \text{ nm}$. L'analyse de l'image permet également d'accéder aux paramètres d et ϕ

25 caractéristiques du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention définis précédemment.

La composition du matériau amorphe présent dans le catalyseur selon l'invention peut être déterminée par Fluorescence X (FX).

30 La composition globale du catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support comprenant au moins un matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée peut être déterminée par Fluorescence X ou Absorption Atomique selon la nature des éléments constitutifs du catalyseur.

35 Dans le cas d'un catalyseur mis en forme sous forme de billes, extrudés par exemple, la répartition des éléments constitutifs du catalyseurs au sein des billes, extrudés par exemple

peut être évaluée par l'intermédiaire de la microanalyse élémentaire par sonde électronique (microsonde de Castaing), voire par exemple l'ouvrage "*Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*", Technip, 2001.

5 La mesure de la dispersion des métaux du groupe VIB et du groupe VIII peut également être effectuée par toute méthode connue de l'Homme du métier. A titre d'exemple, la dispersion des métaux nobles du groupe VIII comme le platine pourra être effectuée par la méthode de titration H_2/O_2 .

10 Enfin, les techniques d'analyse mentionnées pour caractériser le matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée peuvent également être employées pour caractériser le catalyseur, notamment la Diffraction des Rayons X aux bas angles (DRX aux bas angles), la Volumétrie à l'azote (BET) et la Microscopie Électronique à Transmission (MET).

Description détaillée de l'invention

15

La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support formé d'au moins un matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée, constitué d'au moins deux particules sphériques élémentaires, chacune desdites particules comprenant une matrice à base d'oxyde de silicium, mésostructurée, ayant un diamètre de mésopores compris entre 1,5 et 30 nm et présentant des parois amorphes et microporeuses d'épaisseur comprise entre 1,5 et 50 nm, lesdites particules sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200 microns.

20

25

Ledit procédé opère avantageusement à une température comprise entre 270 et 400°C et de préférence entre 300 et 390 °C, une pression comprise entre 1 et 9 MPa et de préférence comprise entre 2 et 8 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹ et de préférence comprise entre 0,8 et 3 h⁻¹ et un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence un rapport de 600 et 1300 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

30

Le catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation

35

De préférence, ledit catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprend :

- 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 hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII,

- de 40 à 99,9% d'un support comprenant :

- 5 - 0 à 99% et de préférence 2 à 98%, de préférence de 5 à 95% d'au moins un liant minéral poreux amorphe ou mal cristallisé de type oxyde,
 - 0,01 à 60%, de préférence de 0,05 à 40%, de manière préférée, de 0,05 à 35% et de manière très préférée, de 0,05 à 20% d'un matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée.

10 Les pourcentages sont exprimés en pourcentage poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

a) La fonction hydro-déshydrogénante.

15 Conformément à l'invention, le catalyseur comprend au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII et les métaux du groupe VIB, pris seuls ou en mélange.

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

20 Selon un mode de réalisation préféré, les éléments du groupe VIII sont les métaux nobles avantageusement choisis parmi le platine et le palladium.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les éléments du groupe VIII sont les métaux non nobles avantageusement choisis parmi le fer, le cobalt et le nickel.

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

Dans le cas où la fonction hydrogénante comprend un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIB, les associations de métaux suivants sont préférées : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, et de manière très préférée : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène. Il est

30 également possible d'utiliser des associations de trois métaux telles que par exemple nickel-cobalt-molybdène. Lorsqu'une combinaison de métaux du groupe VI et du groupe VIII est utilisée, le catalyseur est alors préférentiellement utilisé sous une forme sulfurée.

La teneur en élément hydro-déshydrogénant dudit catalyseur selon la présente invention choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII non noble est

35 avantageusement comprise entre 0,1 et 60% poids par rapport à la masse totale dudit

catalyseur de préférence entre 0,1 et 50% poids et de manière très préférée entre 0,1 et 40% poids.

- 5 Lorsque l'élément hydro-déshydrogénant est un métal noble du groupe VIII, le catalyseur renferme de préférence une teneur en métal noble comprise entre 0,05 et 10% poids, de manière encore plus préférée de 0,1 à 5% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

b) Le matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée.

- 10 Conformément à l'invention, ledit matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée est constitué d'au moins deux particules sphériques élémentaires, chacune desdites particules comprenant une matrice à base d'oxyde de silicium, mésostructurée, ayant un diamètre de mésopores compris entre 1,5 et 30 nm et présentant des parois amorphes et microporeuses d'épaisseur comprise entre 1,5 et 50 nm, lesdites particules sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200 microns.
- 15 Le matériau présent dans le catalyseur selon l'invention est un matériau à porosité hiérarchisée dans les domaines de la microporosité et de la mésoporosité et organisée dans le domaine de la mésoporosité. Par matériau à porosité hiérarchisée et organisée, on entend au sens de la présente invention un matériau présentant une double porosité à l'échelle de chacune desdites particules sphériques : une mésoporosité, c'est-à-dire la
- 20 présence de pores organisés à l'échelle mésoporeuse ayant un diamètre uniforme compris entre 1,5 et 30 nm et de préférence entre 1,5 et 15 nm, répartis de façon homogène et régulière dans chacune desdites particules (mésostructuration) et une microporosité induite par les parois amorphes, les caractéristiques de cette microporosité étant fonction des entités proto-zéolithiques constitutives des parois amorphes de la matrice de chacune des
- 25 particules sphériques du matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur selon l'invention. La microporosité se caractérise par la présence de micropores, au sein desdites parois amorphes, ayant un diamètre inférieur à 1,5 nm. Le support constitutif du catalyseur selon l'invention présente également une(des) macroporosité(s) texturale(s) interparticulaire et/ou intraparticulaire. Il est à noter qu'une porosité de nature
- 30 microporeuse peut également résulter de l'imbrication du tensioactif, utilisé lors de la préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur selon l'invention, avec la paroi inorganique au niveau de l'interface organique-inorganique développée lors de la mésostructuration de la composante inorganique dudit matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur selon l'invention.

Avantageusement, aucune des particules sphériques constituant le matériau présent dans le catalyseur selon l'invention ne présente de macropores.

De préférence, la matrice à base d'oxyde de silicium formant chacune des particules sphériques du matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur

5 selon l'invention présente des parois amorphes entièrement constituées d'entités proto-zéolithiques, lesquelles sont à l'origine de la microporosité présente au sein de chacune des particules sphériques du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention. Les entités proto-zéolithiques sont des espèces préparées à partir de réactifs utilisés pour la synthèse de zéolithes ou de solides apparentés, la préparation desdites espèces n'ayant pas été menée

10 jusqu'au stade de la formation de zéolithes cristallisées. Il en résulte que lesdites entités proto-zéolithiques, de petite taille, ne sont pas détectées lorsqu'elles sont caractérisées par diffraction des rayons X aux grands angles. Plus précisément et conformément à l'invention, les entités proto-zéolithiques constituant intégralement et de façon homogène les parois microporeuses amorphes de la matrice de chacune des particules sphériques du matériau

15 présent dans le catalyseur selon l'invention sont des espèces résultant de la mise en présence d'au moins un agent structurant, au moins un précurseur silicique et au moins un précurseur d'au moins un élément X, dans des conditions variables de temps et de température permettant d'aboutir à une solution limpide, lesdites espèces pouvant servir d'amorce à la synthèse de toute zéolithe ou solide apparenté développant des propriétés

20 d'acidité et en particulier mais de façon non restrictive celle répertoriées dans "*Atlas of zeolite framework types*", 5th revised Edition, 2001, C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. Il en résulte que ladite matrice à base d'oxyde de silicium comprend, en outre, au moins un élément X, la nature chimique de X étant fonction de la nature chimique desdites entités proto-zéolithiques employées et pouvant être de façon non exhaustive l'un des éléments

25 suivants : aluminium, fer, germanium, bore et titane. Avantageusement, X est l'élément aluminium. Dans ce cas, la matrice du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention est un aluminosilicate amorphe, précurseur d'un matériau aluminosilicate cristallisé. Cet aluminosilicate amorphe présente un rapport molaire Si/Al égal à celui de la solution des précurseurs silicique et aluminique conduisant à la formation des entités proto-zéolithiques

30 constituant intégralement les parois amorphes et microporeuses de la matrice.

On entend par zéolithe ou solide apparenté bien connus de l'Homme du métier l'ensemble des solides oxydes microporeux cristallisés dont les éléments atomiques constitutifs de la charpente inorganique présentent une coordinance IV. Par définition, la dénomination "zéolithe" est attribuée auxdits solides oxydes microporeux siliciques ou aluminosiliciques.

35 De même, la dénomination "solide apparenté" concerne l'ensemble des solides oxydes

microporeux cristallisés dont les éléments atomiques constitutifs de la charpente inorganique présentent une coordinance IV, lesdits solides oxydes microporeux siliciques ou aluminosiliciques étant exclus. Toute zéolithe ou solide apparenté présentant au moins un élément atomique trivalent à l'origine de la présence d'une charge négative de ladite charpente et qui peut être compensé par une charge positive de nature protonique peut développer des propriétés d'acidité. En particulier, les zéolithes de type aluminosilicate et les solides apparentés de type silicoaluminophosphate développent de telles propriétés.

Les entités proto-zéolithiques qui constituent intégralement les parois amorphes de la matrice de chacune des particules du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention et à l'origine de la microporosité de celui-ci sont de préférence des espèces pour l'amorce d'au moins une zéolithe choisie parmi les aluminosilicates ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-1, EU-2, EU-11, Bêta, zéolithe A, Y, USY, VUSY, SDUSY, mordenite, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IZM-2 et Ferrièreite et/ou au moins un solide apparenté choisi parmi les silicoaluminophosphates SAPO-11 et SAPO-34. De manière très préférée, les entités proto-zéolithiques constituant intégralement les parois amorphes et microporeuses de la matrice de chacune des particules du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention sont des espèces pour l'amorce d'au moins une zéolithe choisie parmi les aluminosilicates de type structural MFI, BEA, FAU, LTA et/ou au moins un solide apparenté choisie parmi les silicoaluminophosphates de type structural AEL, CHA.

La matrice à base d'oxyde de silicium, comprise dans chacune des particules sphériques constituant le matériau présent dans le catalyseur selon l'invention, est mésostructurée : elle présente des mésopores ayant un diamètre uniforme compris entre 1,5 et 30 nm et de préférence entre 1,5 et 15 nm, répartis de façon homogène et régulière dans chacune des particules sphériques. La matière située entre les mésopores de chacune desdites particules sphériques est microporeuse et intégralement amorphe et forme des parois, ou murs, dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 50 nm, de préférence entre 1 et 30 nm. L'épaisseur des parois correspond à la distance séparant un premier mésopore d'un second mésopore, le second mésopore étant le pore le plus proche dudit premier mésopore. La mésostructuration du matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur selon l'invention peut être du type vermiculaire, cubique ou hexagonale en fonction de la nature du tensioactif utilisé pour la mise en oeuvre du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention.

Conformément à l'invention, lesdites particules sphériques élémentaires constituant le matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur selon l'invention ont un diamètre maximal égal à 200 microns, de préférence inférieur à 100 microns,

avantageusement compris entre 50 nm et 20 μm , très avantageusement compris entre 50 nm et 10 μm , et de manière encore plus avantageuse compris entre 50 nm et 3 μm . Plus précisément, elles sont présentes dans le matériau présent dans le catalyseur selon l'invention sous la forme d'agrégats.

- 5 Le matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur selon l'invention présente avantageusement une surface spécifique comprise entre 100 et 1100 m^2/g et de manière très avantageuse comprise entre 200 et 1000 m^2/g .

- 10 Le matériau à porosité hiérarchisée et organisée présent dans le catalyseur selon l'invention présente avantageusement un volume mésoporeux mesuré par Volumétrie à l'azote compris entre 0,01 et 1 ml/g et un volume microporeux mesuré par Volumétrie à l'azote compris entre 0,01 et 0,4 ml/g.

- 15 Le matériau à porosité hiérarchisée et organisée comprenant du silicium constitutif du catalyseur selon l'invention est avantageusement obtenu selon le procédé de préparation qui comprend : a) la préparation d'une solution limpide contenant les éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques, à savoir au moins un agent structurant, au moins un précurseur silicique et au moins un précurseur d'au moins un élément X, X étant avantageusement l'aluminium ; b) le mélange en solution d'au moins un tensioactif et d'au moins ladite solution limpide obtenue selon a) tel que le rapport des volumes des matières inorganique et organique soit compris entre 0,26 et 4 ; c) l'atomisation par aérosol de ladite solution
20 obtenue à l'étape b) pour conduire à la formation de gouttelettes sphériques ; d) le séchage desdites gouttelettes et e) l'élimination dudit agent structurant et dudit tensioactif pour l'obtention d'un matériau amorphe à porosité hiérarchisée dans la gamme de la microporosité et de la mésoporosité et organisée dans la gamme de la mésoporosité. Par la suite ce procédé est appelé "procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée".
25

- Conformément à l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, la solution limpide contenant les éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques, à savoir au moins un agent structurant, au moins un précurseur silicique et au moins un précurseur d'au moins un élément X, X étant avantageusement l'aluminium, est
30 avantageusement réalisée à partir de protocoles opératoires connus de l'Homme du métier.

- Le précurseur silicique utilisé pour la mise en oeuvre de l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est avantageusement choisi parmi les précurseurs d'oxyde de silicium bien connus de l'Homme du métier. En particulier, on utilise avantageusement un précurseur silicique choisi parmi les précurseurs de silice
35 habituellement utilisés dans la synthèse des zéolithes ou de solides apparentés, par

exemple on utilise de la silice solide en poudre, de l'acide silicique, de la silice colloïdale, de la silice dissoute ou du tétraéthoxysilane encore appelé tétraéthylorthosilicate (TEOS). De manière préférée, le précurseur silicique est le TEOS.

5 Le précurseur de l'élément X, utilisé pour la mise en oeuvre de l'étape a) du procédé de
préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, peut avantageusement être
tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer cet élément en solution, notamment
en solution aqueuse ou aquo-organique, sous forme réactive. Dans le cas où X est
l'aluminium, le précurseur aluminique est avantageusement un sel inorganique d'aluminium
10 de formule AlZ_3 , Z étant un halogène, un nitrate ou un hydroxyde. De préférence, Z est le
chlore. Le précurseur aluminique peut également être un sulfate d'aluminium de formule
 $Al_2(SO_4)_3$. Le précurseur aluminique peut être aussi un précurseur organométallique de
formule $Al(OR)_3$ ou R = éthyle, isopropyle, n-butyle, s-butyle ($Al(O^sC_4H_9)_3$) ou t-butyle ou un
précurseur chélaté tel que l'aluminium acétylacétonate ($Al(C_5H_8O_2)_3$). De préférence, R est
le s-butyle. Le précurseur aluminique peut aussi avantageusement être de l'aluminate de
15 sodium ou d'ammonium ou de l'alumine proprement dite sous l'une de ses phases
cristallines connues de l'Homme du métier (alpha, delta, teta, gamma), de préférence sous
forme hydratée ou qui peut être hydratée.

On peut également avantageusement utiliser des mélanges des précurseurs cités ci-
dessus. Certains ou l'ensemble des précurseurs aluminiques et siliciques peuvent
20 éventuellement avantageusement être ajoutés sous la forme d'un seul composé
comprenant à la fois des atomes d'aluminium et des atomes de silicium, par exemple une
silice-alumine amorphe.

L'agent structurant utilisé pour la mise en oeuvre de l'étape a) du procédé de préparation du
matériau à porosité hiérarchisée et organisée peut avantageusement être ionique ou neutre
25 selon la nature de la zéolithe ou du solide apparenté qui serait obtenu à partir desdites
entités proto-zéolithiques. Il est fréquent d'utiliser les agents structurants de la liste non
exhaustive suivante : des cations organiques azotés tels que le tétrapropylammonium
(TPA), des éléments de la famille des alcalins (Cs, K, Na, etc.), des éthercouronnes, des
diamines ainsi que tout autre agent structurant bien connu de l'Homme du métier pour la
30 synthèse de zéolithe ou de solide apparenté.

On obtient généralement la solution limpide contenant les éléments précurseurs d'entités
proto-zéolithiques selon l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité
hiérarchisée et organisée en préparant un mélange réactionnel renfermant au moins un
précurseur silicique, au moins un précurseur d'au moins un élément X, X étant
35 avantageusement l'aluminium, et au moins un agent structurant. Le mélange réactionnel est
soit aqueux soit aquo-organique, par exemple un mélange eau-alcool. Il est préféré de

travailler dans un milieu réactionnel basique au cours des diverses étapes du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée afin de favoriser le développement des entités proto-zéolithiques constituant les parois amorphes et microporeuses de la matrice de chacune des particules du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention. La basicité de la solution est avantageusement assurée par la basicité de l'agent structurant employé ou bien par basification du mélange réactionnel par l'ajout d'un composé basique, par exemple un hydroxyde de métal alcalin, de préférence de l'hydroxyde de sodium. Le mélange réactionnel peut avantageusement être mis sous conditions hydrothermales sous une pression autogène, éventuellement en ajoutant un gaz, par exemple de l'azote, à une température comprise entre la température ambiante et 200°C, de préférence entre la température ambiante et 170°C et de manière encore préférentielle à une température qui ne dépasse pas 120°C jusqu'à la formation d'une solution limpide contenant les éléments précurseurs des entités proto-zéolithiques constituant les parois amorphes et microporeuses de la matrice de chacune des particules sphériques du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention. Selon un mode opératoire préféré, le mélange réactionnel renfermant au moins un agent structurant, au moins un précurseur silicique et au moins un précurseur d'au moins un élément X, X étant avantageusement l'aluminium est mûri à température ambiante de façon à obtenir une solution limpide contenant les éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques susceptibles de générer la formation d'entités zéolithiques cristallisées.

Conformément à l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, les éléments précurseurs des entités proto-zéolithiques présents dans la solution limpide sont avantageusement synthétisés selon des protocoles opératoires connus de l'Homme du métier. En particulier, pour un matériau selon l'invention dont la matrice de chaque particule sphérique est constituée d'entités proto-zéolithiques bêta, une solution limpide contenant des éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques bêta est avantageusement réalisée à partir du protocole opératoire décrit par P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein et coll., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 165. Pour un matériau selon l'invention dont la matrice de chaque particule sphérique est constituée d'entités proto-zéolithiques de type FAU, une solution limpide contenant des éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques de type FAU est réalisée à partir des protocoles opératoires décrits par Y. Liu, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791 et K. R. Kloetstra, H. W. Zandbergen, J. C. Jansen, H. vanBekum, *Microporous Mater.*, 1996, 6, 287. Pour un matériau selon l'invention dont la matrice de chaque particule sphérique est constituée d'entités proto-zéolithiques ZSM-5, une solution limpide contenant des éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques ZSM-5 est réalisée

à partir du protocole opératoire décrit par A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. –E. Otterstedt, *Zeolites*, 1995, 15, 611.

Conformément à l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, le tensioactif utilisé est avantageusement un tensioactif ionique ou non ionique
 5 ou un mélange des deux. De préférence, le tensioactif ionique est choisi parmi des tensioactifs anioniques tels que les sulfates comme par exemple le dodécylsulfate de sodium (SDS). De préférence, le tensioactif non ionique peut être tout copolymère possédant au moins deux parties de polarités différentes leur conférant des propriétés de macromolécules amphiphiles. Ces copolymères peuvent comporter au moins un bloc faisant
 10 partie de la liste non exhaustive des familles de polymères suivantes : les polymères fluorés (-[CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-CO-R1- avec R1 = C₄F₉, C₈F₁₇, etc.), les polymères biologiques comme les polyacides aminés (poly-lysine, alginate, etc.), les dendrimères, les polymères constitués de chaînes de poly(oxyde d'alkylène). Tout autre copolymère à caractère amphiphile connu de l'Homme du métier peut avantageusement être utilisé s'il permet
 15 d'obtenir une solution stable dans l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, comme le poly(styrene-b-acrylamide) par exemple (S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 195 ; S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2002, 41, 688 ; H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 219). De manière préférée, on utilise dans le cadre de la présente invention un copolymère bloc
 20 constitué de chaînes de poly(oxyde d'alkylène). Ledit copolymère bloc est de préférence un copolymère bloc ayant deux, trois ou quatre blocs, chaque bloc étant constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène). Pour un copolymère à deux blocs, l'un des blocs est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile et l'autre bloc est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe. Pour un copolymère à trois
 25 blocs, l'un au moins des blocs est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile tandis que l'un au moins des autres blocs est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe. De préférence, dans le cas d'un copolymère à trois blocs, les chaînes de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile sont des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) notées (PEO)_x et (PEO)_z et les chaînes de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe sont des chaînes de poly(oxyde de propylène) notées (PPO)_y, des chaînes de poly(oxyde de butylène), ou des chaînes mixtes dont chaque chaîne est un mélange de plusieurs monomères d'oxyde d'alkylène. De manière très préférée, dans le cas
 30 d'un copolymère à trois blocs, celui-ci est constitué de deux chaînes de poly(oxyde d'éthylène) et d'une chaîne de poly(oxyde de propylène). Plus précisément, on utilise un composé de formule (PEO)_x-(PPO)_y-(PEO)_z où x est compris entre 5 et 300 et y est compris
 35 entre 33 et 300 et z est compris entre 5 et 300. De préférence, les valeurs de x et z sont

identiques. On utilise très avantageusement un composé dans lequel $x = 20$, $y = 70$ et $z = 20$ (P123) et un composé dans lequel $x = 106$, $y = 70$ et $z = 106$ (F127). Les tensioactifs non-ioniques commerciaux connus sous le nom de Pluronic (BASF), Tetronic (BASF), Triton (Sigma), Tergitol (Union Carbide), Brij (Aldrich) sont utilisables en tant que tensioactifs non-

5 ioniques dans l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. Pour un copolymère à quatre blocs, deux des blocs sont constitués d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile et les deux autres blocs sont constitués d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe.

10 La solution obtenue à l'issue de l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée dans laquelle sont mélangés au moins ledit tensioactif et au moins ladite solution limpide obtenue selon l'étape a) peut avantageusement être acide, neutre ou basique. De préférence, ladite solution est basique et présente de préférence un pH supérieur à 9, cette valeur du pH étant généralement imposée par le pH de la solution limpide contenant les éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques obtenue selon

15 l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. La solution obtenue à l'issue de l'étape b) peut être aqueuse ou peut être un mélange eau-solvant organique, le solvant organique étant préférentiellement un solvant polaire, notamment un alcool, préférentiellement de l'éthanol.

20 La quantité en composés organiques, c'est à dire en tensioactif et en agent structurant, présente dans le mélange conformément à l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est avantageusement définie par rapport à la quantité de matière inorganique présente dans ledit mélange à la suite de l'ajout de la solution limpide contenant les éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques obtenue selon l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée.

25 La quantité de matière inorganique correspond à la quantité de matière du précurseur silicique et à au moins celle du précurseur de l'élément X. Le rapport volumique $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ dans le mélange obtenu après la mise en oeuvre de l'étape b) est tel que le système binaire organique-inorganique formé lors de l'étape d'atomisation c) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée subisse un processus de

30 mésostructuration par auto-assemblage du tensioactif conjointement aux réactions d'hydrolyse/condensation des divers précurseurs inorganiques. Ledit rapport volumique $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ est défini comme suit : $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}} = (m_{\text{inorg}} * \rho_{\text{org}}) / (m_{\text{org}} * \rho_{\text{inorg}})$ où m_{inorg} est la masse finale de la fraction inorganique sous forme d'oxyde(s) condensé(s) dans la particule élémentaire solide obtenue par atomisation, m_{org} est la masse totale de la fraction

35 organique non volatile se retrouvant dans la particule élémentaire solide obtenue par atomisation, ρ_{org} et ρ_{inorg} sont les densités respectivement associées aux fractions organique

non volatile et inorganique. Dans le cadre de l'invention, lorsque l'élément X est l'aluminium et pour une simplification des calculs (approximations valables pour une grande majorité de fraction organique non volatile et pour une fraction inorganique du type "réseau aluminosilicate"), on considère que $\rho_{\text{org}} = 1$ et $\rho_{\text{inorg}} = 2$. Dans le cadre de l'invention, m_{inorg} correspond généralement à la masse de SiO_2 additionnée de celle de la masse de AlO_2 lorsque X est l'aluminium, et m_{org} correspond à la masse de l'agent structurant, par exemple TPAOH, additionnée de la masse du tensioactif, par exemple le tensioactif F127. Le solvant polaire préférentiellement l'éthanol, ainsi que l'eau et la soude, n'entrent pas en compte dans le calcul dudit rapport $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$. Les espèces comprenant un élément X, 5
10
15
20
25
30
35
avantagement les espèces aluminiques, pour la préparation du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention, après la mise en oeuvre de ladite étape b) ne sont pas prises en compte pour le calcul du rapport volumique $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ défini ci-dessus. Conformément à l'invention, la quantité de matière organique et la quantité de matière inorganique dans le mélange obtenu après la mise en oeuvre de l'étape b) est tel que le rapport $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ est compris dans une gamme de 0,26 à 4 et de façon préférée dans une gamme de 0,30 à 2. Conformément à l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, la concentration initiale en tensioactif, introduit dans le mélange, définie par c_0 est telle que c_0 est inférieure ou égale à c_{mc} , le paramètre c_{mc} représentant la concentration micellaire critique bien connue de l'Homme du métier, c'est-à-dire la concentration limite au-delà de laquelle se produit le phénomène d'auto-arrangement des molécules du tensioactif dans la solution obtenue à l'issue de l'étape b). Avant atomisation, la concentration en molécules de tensioactif de la solution obtenue à l'issue de l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée ne conduit donc pas à la formation de phases micellaires particulières. Dans une mise en oeuvre préférée du procédé selon l'invention, la concentration c_0 est inférieure à la c_{mc} , le rapport $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ est tel que la composition du système binaire vérifie les conditions de composition pour lesquelles un mécanisme de mésostructuration se produit par auto-assemblage coopératif des réactifs ($V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ compris entre 0,26 et 4, de préférence entre 0,3 et 2) et ladite solution visée à l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est un mélange eau basique-alcool. L'étape d'atomisation du mélange selon l'étape c) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée produit avantagement des gouttelettes sphériques. La distribution en taille de ces gouttelettes est de type lognormale. Le générateur d'aérosol utilisé ici est un appareil commercial de modèle 9306 A fourni par TSI ayant un atomiseur 6

jets. L'atomisation de la solution se fait dans une chambre dans laquelle est envoyé un gaz vecteur, un mélange O_2/N_2 (air sec), sous une pression P égale à 0,15 MPa.

Conformément à l'étape d) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, on procède au séchage desdites gouttelettes. Ce séchage est avantageusement
5 réalisé par le transport desdites gouttelettes via le gaz vecteur, le mélange O_2/N_2 , dans des tubes en PVC, ce qui conduit à l'évaporation progressive de la solution, par exemple de la solution aquo-organique basique obtenue au cours de l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, et ainsi à l'obtention de particules
10 élémentaires sphériques. Ce séchage est avantageusement parfait par un passage desdites particules dans un four dont la température peut être ajustée, la gamme habituelle de température variant de 50 à 600°C et de préférence de 80 à 400°C, le temps de résidence de ces particules dans le four étant de l'ordre de la seconde. Les particules sont alors
15 avantageusement récoltées sur un filtre. Une pompe placée en fin de circuit favorise l'acheminement des espèces dans le dispositif expérimental aérosol. Le séchage des gouttelettes selon l'étape d) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est avantageusement suivi d'un passage à l'étuve à une température comprise entre 50 et 150°C.

Dans le cas particulier où l'élément X, utilisé pour la mise en oeuvre de l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, est l'élément
20 aluminium et où l'élément sodium est présent dans la solution limpide obtenue conformément à l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée via l'emploi de l'hydroxyde de sodium et/ou d'un agent structurant sodé assurant la basicité de ladite solution limpide, il est préféré de réaliser une étape supplémentaire d'échange ionique permettant d'échanger le cation Na^+ par le cation NH_4^+ entre les étapes
25 d) et e) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. Cet échange, qui conduit à la formation de protons H^+ après l'étape e) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée dans le cas préféré où l'élimination de l'agent structurant et du tensioactif est réalisée par calcination sous air, est réalisé selon des protocoles opératoires bien connus de l'Homme du métier. Une des
30 méthodes usuelles consiste à mettre en suspension les particules solides séchées issues de l'étape d) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée dans une solution aqueuse de nitrate d'ammonium. L'ensemble est ensuite avantageusement porté à reflux pendant une durée de 1 à 6 heures. Les particules sont alors avantageusement récupérées par filtration (centrifugation 9000 tr/min), lavées puis séchées
35 par passage à l'étuve à une température comprise entre 50 et 150°C. Ce cycle d'échange ionique/lavage/séchage peut avantageusement être reconduit plusieurs fois et de

préférence deux autres fois. Ce cycle d'échange peut avantageusement être également réalisé après les étapes d) et e) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. Dans ces conditions, l'étape e) est alors avantageusement reproduite après le dernier cycle d'échange de façon à générer les protons H^+ comme explicité ci-dessus.

5

Conformément à l'étape e) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, l'élimination de l'agent structurant et du tensioactif, afin d'obtenir le matériau présent dans le catalyseur selon l'invention à porosité hiérarchisée dans les domaines de la microporosité et de la mésoporosité et organisée dans le domaine de la mésoporosité, est

10 avantageusement réalisée par des procédés d'extraction chimique ou par traitement thermique et de préférence par calcination sous air dans une gamme de température de 300 à 1000°C et plus précisément dans une gamme de 400 à 600°C pendant une durée de 1 à 24 heures et de façon préférée pendant une durée de 2 à 12 heures.

10

Dans le cas où la solution visée à l'étape b) du procédé de préparation du matériau à

15 porosité hiérarchisée et organisée est un mélange eau-solvant organique, de préférence basique, il est essentiel au cours de l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée que la concentration en tensioactif à l'origine de la mésostructuration de la matrice soit inférieure à la concentration micellaire critique et que le rapport $V_{inorganique}/V_{organique}$ soit compris dans une gamme de 0,26 à 4 et de façon préférée

15

20

20 dans une gamme de 0,30 à 2 de sorte que l'évaporation de ladite solution aquo-organique, préférentiellement basique, au cours de l'étape c) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée par la technique d'aérosol induise un phénomène de micellisation ou d'auto-assemblage conduisant à la mésostructuration de la matrice du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention. Lorsque $c_0 < c_{mc}$, la mésostructuration

25 de la matrice du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention est consécutive à une concentration progressive, au sein de chaque gouttelette, des éléments précurseurs d'entités proto-zéolithiques de la solution limpide obtenue à l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée et d'au moins un tensioactif

30 introduit lors de l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, jusqu'à une concentration en tensioactif $c > c_{mc}$ résultant d'une évaporation de la solution aquo-organique, préférentiellement basique.

25

30

Selon un premier mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à

35 porosité hiérarchisée et organisée, au moins un précurseur d'au moins un élément X, X étant avantageusement l'aluminium, est introduit pour la mise en oeuvre de ladite étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. Ainsi, le mélange en solution d'au moins un tensioactif et d'au moins ladite solution limpide obtenue

35

selon l'étape a) du procédé de l'invention est réalisé en présence d'au moins un précurseur dudit élément X, avantageusement parmi les précurseurs aluminiques, décrits plus haut dans la présente description, pour la mise en oeuvre de ladite étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. Conformément audit premier mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, la préparation de la solution limpide selon l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est réalisée soit en présence soit en l'absence d'au moins un précurseur d'au moins un élément X.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- Selon un deuxième mode de réalisation préférée du procédé de préparation de l'invention, au moins un précurseur d'au moins un élément X, X étant avantageusement l'aluminium, est introduit au cours de la mise en oeuvre de ladite étape d) et/ou de ladite étape e) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, en vue de produire une modification de surface du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention. Conformément audit deuxième mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, ledit précurseur d'au moins un élément X, avantageusement le précurseur aluminique, est introduit au cours de la mise en oeuvre de ladite étape d) et/ou de ladite étape e) par toute technique de modification de surface bien connue de l'Homme du métier telle que le greffage d'au moins un précurseur d'au moins un élément X, l'imprégnation à sec d'au moins un précurseur d'au moins un élément X et l'imprégnation en excès d'au moins un précurseur d'au moins un élément X. Ledit précurseur d'au moins un élément X, avantageusement un précurseur aluminique, introduit au cours de la mise en oeuvre de ladite étape d) et/ou de ladite étape e) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée par une technique de modification de surface, est choisi parmi les précurseurs dudit élément X, avantageusement parmi les précurseurs aluminiques, décrits plus haut dans la présente description, pour la mise en oeuvre de ladite étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. Conformément audit deuxième mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est réalisée en présence ou en l'absence d'au moins un précurseur d'au moins un élément X, avantageusement un précurseur aluminique, et l'étape b) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est réalisée en présence ou en l'absence d'au moins un précurseur d'au moins un élément X, avantageusement un précurseur aluminique.
- Conformément au procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée, ledit premier mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à porosité

- hiérarchisée et organisée et ledit deuxième mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée ne sont que des variantes facultatives du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. Aussi, lorsque la matrice mésostructurée de chacune des particules sphériques du matériau
- 5 présent dans le catalyseur selon l'invention comporte un élément X, avantageusement l'aluminium, ledit élément X, avantageusement l'aluminium, est introduit soit au cours de ladite étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée pour la préparation de ladite solution limpide, soit au cours de ladite étape b) conformément
- 10 audit premier mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée soit encore au cours de ladite étape d) et/ou de ladite étape e) conformément audit deuxième mode de réalisation préférée du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée. L'élément X, avantageusement l'aluminium, peut également être introduit, plusieurs fois, au cours de la
- 15 mise en oeuvre de plusieurs étapes selon toutes les combinaisons possibles des modes de réalisation décrits ci-dessus. En particulier, il est avantageux d'introduire l'aluminium au cours de ladite étape a) et de ladite étape b) ou au cours de ladite étape a) et de ladite étape d) et/ou de ladite étape e).
- Dans le cas où l'élément X est avantageusement l'aluminium, l'aluminosilicate amorphe obtenu selon le procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée
- 20 présente alors un rapport molaire Si/Al défini à partir de la quantité en élément silicium introduite lors de l'étape a) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée et de la quantité totale en élément aluminium introduite dans la ou les étape(s) du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée selon les différents modes de réalisation préférée décrits ci-dessus. Dans ces conditions et de manière
- 25 préférée, la gamme du rapport molaire Si/Al du matériau selon l'invention est comprise entre 1 et 1000.
- Lorsque ledit premier mode de réalisation préféré du procédé de préparation du matériau à porosité hiérarchisée et organisée est appliqué, les quantités de matière organique et inorganique à introduire pour la mise en oeuvre de l'étape b) sont à ajuster en fonction de la
- 30 quantité de matière supplémentaire en élément X, avantageusement en aluminium, introduite dans l'étape b) selon ledit premier mode de manière à ce que la quantité totale de matière organique et inorganique introduite pour la préparation du matériau présent dans le catalyseur selon l'invention permette un phénomène de micellisation conduisant à la mésostructuration de la matrice de chaque particule dudit matériau.
- 35 Le matériau présent dans le catalyseur selon l'invention à porosité hiérarchisée dans les domaines de la microporosité et de la mésoporosité et organisée dans le domaine de la

mésoporosité peut avantageusement être obtenu sous forme de poudre, de billes, de pastilles, de granulés, ou d'extrudés, les opérations de mises en forme étant réalisées par les techniques classiques connues de l'Homme du métier. De préférence, le matériau présent dans le catalyseur selon l'invention à porosité hiérarchisée dans les domaines de la microporosité et de la mésoporosité et organisée dans le domaine de la mésoporosité est obtenu sous forme de poudre, laquelle est constituée de particules sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200 μm , ce qui facilite la diffusion des réactifs lors de l'emploi du matériau comme élément constitutif du catalyseur selon l'invention dans un procédé d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage de charges issues du procédé Fischer-Tropsch.

5

10

c) Le liant minéral.

Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement contenir un liant minéral poreux amorphe ou mal cristallisé de type oxyde, le liant préféré étant de type alumine. Les composés d'alumine avantageusement utilisés selon l'invention sont partiellement solubles en milieu acide. Ils sont avantageusement choisis tout ou en partie dans le groupe des composés d'alumine de formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$. On peut en particulier avantageusement utiliser des composés hydratés d'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut avantageusement également mettre en œuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constituées d'alumines de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe : rhô, khi, éta, gamma, kappa, thêta, et delta, qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. L'alumine alpha appelée communément corindon peut avantageusement être incorporée dans une faible proportion dans le support selon l'invention.

15

20

25

L'hydrate d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$ utilisé de manière plus préférentielle est avantageusement la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. Un mélange de ces produits sous quelque combinaison que ce soit peut être également utilisé.

30

La boehmite est généralement décrite comme un monohydrate d'aluminium de formule $\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$ qui englobe en réalité un large continuum de matériaux de degrés d'hydratation et d'organisation variables avec des frontières plus ou moins bien définies : la boehmite gélatineuse la plus hydratée, avec n pouvant être supérieur à 2, la pseudo-boehmite ou la boehmite micro-cristalline avec n compris entre 1 et 2, puis la boehmite cristalline et enfin la boehmite bien cristallisée en gros cristaux avec n voisin de 1. La morphologie du monohydrate d'aluminium peut avantageusement varier dans de larges limites entre ces deux formes extrêmes aciculaire et prismatique. Tout un ensemble de formes variables peut

35

avantageusement être utilisé entre ces deux formes : chaîne, bateaux, plaquettes entrelacées.

Des hydrates d'aluminium relativement purs peuvent avantageusement être utilisés sous forme de poudre, amorphes ou cristallisés ou cristallisés contenant une partie amorphe.

5 L'hydrate d'aluminium peut également avantageusement être introduit sous forme de suspensions ou dispersions aqueuses. Les suspensions ou dispersions aqueuses d'hydrate d'aluminium mises en œuvre selon l'invention peuvent avantageusement être gélifiables ou coagulables. Les dispersions ou suspensions aqueuses peuvent également avantageusement être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'Homme du métier par

10 peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée d'hydrates d'aluminium.

La dispersion d'hydrate d'aluminium peut avantageusement être réalisée par tout procédé connu de l'Homme du métier : dans un réacteur en "batch", un mélangeur en continu, un malaxeur, un broyeur colloïdal. Un tel mélange peut avantageusement être également

15 peut citer les réacteurs Lightnin.

En outre, on peut également avantageusement mettre en œuvre comme source d'alumine une alumine ayant été soumise au préalable à un traitement susceptible d'améliorer son degré de dispersion. A titre d'exemple, on pourra améliorer la dispersion de la source

20 d'alumine par un traitement d'homogénéisation préliminaire. Pour l'homogénéisation, on peut avantageusement utiliser au moins un des traitements d'homogénéisation décrit dans le texte qui suit.

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

25 colloïdal.

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

30 On peut avantageusement mettre en œuvre également les suspensions ou dispersions aqueuses obtenues à partir de pseudo-boehmite, de gels d'alumine amorphe, de gels d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydrargillite ultra-fine.

Le monohydrate d'aluminium peut avantageusement être acheté parmi une variété de sources commerciales d'alumine telles que notamment les PURAL®, CATAPAL®, DISPERAL®, DISPAL® commercialisées par la société SASOL ou encore HIQ®

35 commercialisée par ALCOA, ou selon les méthodes connues de l'homme du métier : elle peut avantageusement être préparée par déshydratation partielle de trihydrate d'aluminium

par des méthodes conventionnelles ou elle peut avantageusement être préparée par précipitation. Lorsque ces alumines se présentent sous forme d'un gel, elles sont avantageusement peptisées par l'eau ou une solution acidulée. Dans la précipitation, la source acide peut avantageusement être par exemple choisie parmi au moins un des composés suivants : le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium. La source basique d'aluminium peut être choisie parmi les sels basiques d'aluminium tels que l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium.

5
10 d) Préparation d'un support constitué par le matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée et le liant.

Mise en forme

La mise en forme du support selon l'invention peut avantageusement être préparée selon toutes les méthodes bien connues de l'Homme du métier. Le matériau amorphe peut avantageusement être introduit selon toute méthode connue de l'homme du métier et ce à tout stade de la préparation du support ou du catalyseur.

15
20 Selon un mode de préparation préféré, le matériau amorphe peut avantageusement être introduit au cours de la mise en solution ou en suspension des composés d'alumine avantageusement utilisés selon l'invention. Le matériau amorphe peut être, sans que cela soit limitatif, par exemple sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération. Ainsi, par exemple, le matériau amorphe peut avantageusement être mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en matériau amorphe visée sur le support. Cette suspension appelée couramment une barbotine est alors mélangée avec les composés d'alumine.

25 Le support peut avantageusement être mise en forme par toute technique connue de l'Homme du métier. La mise en forme peut avantageusement être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte ("oil-drop"), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'Homme du métier.

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

35

Les catalyseurs mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention ont avantageusement la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont avantageusement cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est avantageusement utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut avantageusement être utilisée.

5

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

10

15

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

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

20

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

25

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

30

Traitement thermique

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

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

15 e) Dépôt de la fonction hydro-déshydrogénante.

La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite à toute étape de la préparation, de manière très préférée après mise en forme du support. La mise en forme est avantageusement suivie d'une calcination. Dans ces conditions, la fonction hydro-déshydrogénante peut également avantageusement être introduite avant ou après cette calcination. La préparation se termine généralement par une calcination à une température de 250 à 600°C. Une autre des méthodes préférées selon la présente invention consiste avantageusement à mettre en forme le support après un malaxage de ce dernier, puis passage de la pâte ainsi obtenue au travers d'une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0,4 et 4 mm. La fonction hydro-déshydrogénante peut

20

25

avantageusement être alors introduite en partie seulement ou en totalité, au moment du malaxage. Elle peut également avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné.

D'une façon préférée, le support est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du support est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'Homme du métier. L'imprégnation peut avantageusement être effectuée en une seule

30

étape par une solution contenant l'ensemble des éléments hydro-déshydrogénants constitutifs du catalyseur final.

La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution

35

contenant au moins un précurseur d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi dans le

groupe formé par les métaux du groupes VIII et les métaux du groupe VIB, le(s) précurseur(s) d'au moins un oxyde d'au moins un métal du groupe VIII étant de préférence introduit(s) après celui(ceux) du groupe VIB ou en même temps que ce(s) dernier(s), si le catalyseur contient au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII.

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

Les éléments suivants : bore et/ou silicium et/ou phosphore peuvent être introduits dans le catalyseur à tout niveau de la préparation et selon toute technique connue de l'Homme du métier.

- 15 Une méthode préférée selon l'invention consiste à déposer le ou les éléments promoteurs choisis, par exemple le couple bore-silicium, sur le support calciné ou non, de préférence calciné. Pour cela on prépare une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le baborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et on procède à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du support par la solution contenant par exemple le bore. Dans le cas où l'on
- 20 dépose par exemple également du silicium, on utilise par exemple une solution d'un composé du silicium de type silicone ou émulsion d'huile silicone.

Le ou les élément(s) promoteur(s) choisi(s) dans le groupe formé par le silicium, le bore et le phosphore peuvent avantageusement être introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le support calciné.

- 25 La source de bore peut avantageusement être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le baborate 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
- 30 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.

- 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
- 35 exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique 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.

De nombreuses sources de silicium peuvent avantageusement être employées. Ainsi, on

5 peut utiliser le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 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 avantageusement être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle

10 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 acide silicique mis en suspension dans l'eau.

Les métaux nobles du groupe VIII du catalyseur de la présente invention peuvent avantageusement être présents en totalité ou partiellement sous forme(s) métallique(s)

15 et/ou oxyde.

Les sources d'éléments nobles du groupe VIII qui peuvent avantageusement être utilisées sont bien connues de l'Homme du métier. Pour les métaux nobles on utilise les halogénures, par exemple les chlorures, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les hydroxydes, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de

20 ruthénium. On peut également avantageusement utiliser les complexes cationiques tels que les sels d'ammonium lorsque l'on souhaite déposer le platine sur le matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée par échange cationique.

Les modes de réalisation selon l'invention

25

a) Premier mode de réalisation.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé comprend les étapes suivantes à partir d'une charge issue de la synthèse Fischer-Tropsch:

- 30 a) séparation d'une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120-200°C,
- b) hydrotraitement d'une partie au moins de ladite fraction lourde,
- c) fractionnement en au moins 3 fractions :
- au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,
 - 35 - au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,

- au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,
 - d) passage d'une partie au moins de ladite fraction intermédiaire sur un catalyseur hydroisomérisant,
 - e) passage d'une partie au moins de ladite fraction lourde sur le catalyseur
- 5 d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention,
- f) distillation des fractions hydrocraquées/hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens, et recyclage de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens dans l'étape (e) sur le catalyseur selon l'invention traitant la fraction lourde.

10 La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant à la figure 1 sans que la figure 1 limite l'interprétation.

Étape (a)

15 L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch arrivant par la conduite 1 est fractionné dans un moyen de séparation (2) (par exemple par distillation) en au moins deux fractions : au moins une fraction légère et une fraction lourde à point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C, en d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C. La fraction légère de la figure 1 sort par la conduite (3) et la fraction lourde par la conduite (4).

20 Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'Homme du métier telles que le flash, la distillation etc. A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les deux fractions décrites ci-dessus.

25 La fraction légère n'est pas traitée selon le procédé de l'invention mais peut par exemple constituer une bonne charge pour la pétrochimie et plus particulièrement pour une unité (5) de vapocraquage. La fraction lourde précédemment décrite est traitée selon le procédé de l'invention.

Étape (b)

30 Au moins une partie de la dite fraction lourde (étape a) est admise en présence d'hydrogène (conduite 6) dans une zone (7) contenant un catalyseur d'hydrotraitement qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés présents dans la fraction, ainsi que d'éventuellement décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés présentes dans la fraction

35 lourde. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion

de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ est de préférence inférieure à 20% en poids, de manière préférée inférieure à 10% en poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

- 5 Les catalyseurs utilisés dans cette étape (b) sont des catalyseurs d'hydrotraitement non craquants ou peu craquants comportant au moins un métal du groupe VIII et/ou un métal du groupe VI de la classification périodique des éléments. De préférence le catalyseur comprend au moins un métal du groupe de métaux formé par le nickel, le molybdène, le tungstène, le cobalt, le ruthénium, l'indium, le palladium et le platine et comporte au moins un support.
- 10 On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal du groupe VIII (notamment le cobalt et le nickel) de la classification périodique des éléments. La concentration en métal du groupe VIII non noble, lorsque celui-ci est utilisé, est de 0,01 à 15% en poids d'équivalent par rapport au catalyseur fini et celle du métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) est de 5% à 30% en poids d'équivalent oxyde par rapport au catalyseur fini.
- 15 Lorsqu'une combinaison de métaux du groupe VI et du groupe VIII est utilisée, le catalyseur est alors préférentiellement utilisé sous une forme sulfurée.
- Avantageusement, au moins un élément choisi parmi P, B, Si est déposé sur le support.
- Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore ; en effet, ce composé
- 20 apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.
- Dans un catalyseur préféré, la concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux, est comprise entre 5 et 40% en poids et de préférence
- 25 entre 7 et 30% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde de métal (ou de métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1,25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. Avantageusement, s'il y a du phosphore, la concentration en oxyde de phosphore P₂O₅ sera inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids.
- 30 On peut utiliser également un catalyseur contenant du bore et du phosphore ; avantageusement le bore et le phosphore sont des éléments promoteurs déposés sur le support, comme cela est par exemple enseigné selon le brevet EP 297 949. La somme des quantités de bore et de phosphore, exprimées respectivement en poids de trioxyde de bore et pentoxyde de phosphore, par rapport au poids de support, est d'environ 5 à 15% et le
- 35 rapport atomique bore sur phosphore est d'environ 1:1 à 2:1 et au moins 40% du volume

- poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres. De façon préférée, la quantité de métal du groupe VI tel que le molybdène ou le tungstène, est telle que le rapport atomique phosphore sur métal du groupe VIB est d'environ 0,5:1 à 1,5:1 ; les quantités de métal du groupe VIB et de métal du groupe VIII, tel
- 5 que le nickel ou le cobalt, sont telles que le rapport atomique métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB est d'environ 0,3:1 à 0,7:1. Les quantités de métal du groupe VIB exprimées en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est d'environ 2 à 30% et la quantité de métal du groupe VIII exprimée en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est d'environ 0,01 à 15%.
- 10 Un autre catalyseur particulièrement avantageux contient du silicium promoteur déposé sur le support. Un catalyseur intéressant contient BSi ou PSi.
- Les catalyseurs sulfurés Ni sur alumine, NiMo sur alumine, NiMo sur alumine dopée avec du bore et du phosphore et NiMo sur silice-alumine sont également préférés. Avantageusement, on choisira de l'alumine éta ou gamma comme support.
- 15 Dans le cas de l'emploi de métaux nobles (platine et/ou palladium) de préférence, la teneur en métal est comprise entre 0,05 et 3% en poids par rapport au catalyseur fini et de préférence entre 0,1 et 2% poids du catalyseur fini. Le métal noble est de préférence utilisé sous sa forme réduite et non sulfurée. Il est également possible d'employer un catalyseur à base de nickel réduit et non sulfuré. Dans ce cas la teneur en métal sous sa forme oxyde
- 20 est comprise entre 0,5 et 25% en poids par rapport au catalyseur fini. De manière préférée le catalyseur contient également un métal du groupe IB tel que le cuivre, dans des proportions telles que le rapport massique du métal du groupe IB et du nickel sur le catalyseur soit compris entre 1 et 1:30.
- Ces métaux sont déposés sur un support qui est de préférence une alumine, mais qui peut
- 25 aussi être de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, une argile ou une combinaison de ces oxydes. Ces catalyseurs peuvent être préparés par toutes les méthodes connues de l'Homme du métier ou bien peuvent être acquis auprès de sociétés spécialisées dans la fabrication et la vente de catalyseurs.
- Dans le réacteur d'hydrotraitement (7), la charge est mise au contact du catalyseur en
- 30 présence d'hydrogène à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodéoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration ou l'hydrodézotation des traces éventuelles de
- 35 composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles

utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C. La gamme de pression totale utilisée varie de 5 à 150 bar, de préférence de 10 à 100 bar et de manière encore plus préférée de 10 à 90 bar. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 et 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprises entre 0,1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹ et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹. Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5% en poids et à environ moins de 0,1% en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 20% en poids, de préférence est inférieure à 10% en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à 5% en poids.

Étape (c)

L'effluent issu du réacteur d'hydrotraitement est amené par une conduite (8) dans une zone de fractionnement (9) où il est fractionné en au moins trois fractions :

- au moins une fraction légère (sortant par la conduite 10) dont les composés constituants ont des points d'ébullition inférieurs à une température T1 comprise entre 120 et 200°C, et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C. En d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C,
- au moins une fraction intermédiaire (conduite 11) comportant les composés dont les points d'ébullition sont compris entre le point de coupe T1, précédemment défini, et une température T2 supérieure à 300°C, de manière encore plus préférée supérieure à 350°C et inférieure à 410°C ou mieux à 370°C,
- au moins une fraction dite lourde (conduite 12) comportant les composés ayant des points d'ébullition supérieurs au point de coupe T2 précédemment défini.

Étape (d)

Une partie au moins de ladite fraction intermédiaire est alors introduite (conduite 11), ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène, (conduite 13) dans la zone (14) contenant un catalyseur d'hydroisomérisation.

- 5 Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (d) sont les suivantes. La pression est maintenue entre 2 et 150 bar et de préférence entre 5 et 100 bar et avantageusement entre 10 et 90 bar, la vitesse spatiale est comprise entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 10 h^{-1} et de préférence entre $0,2$ et 7 h^{-1} et avantageusement entre $0,5$ et $5,0 \text{ h}^{-1}$. Le débit d'hydrogène est ajusté pour obtenir un rapport de 100 à 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement entre 250°C et 450°C , avantageusement entre 300 et 450°C , et encore plus avantageusement supérieure à 320°C ou par exemple entre 320 et 420°C .

- 15 L'étape (d) d'hydroisomérisation est avantageusement conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 150°C est la plus faible possible, de préférence inférieure à 50%, de manière encore plus préférée inférieure à 30%, et de manière très préférée inférieure à 15% en poids, et permet d'obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid (point d'écoulement et de congélation)
- 20 suffisamment bonnes pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

- Ainsi dans cette étape (d), on cherche à favoriser l'hydroisomérisation plutôt que l'hydrocraquage. Les catalyseurs utilisés sont de type bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante. La
- 25 fonction hydro/déshydrogénante est généralement fournie soit par des métaux nobles (Pt et/ou Pd) actifs sous leur forme réduite soit par des métaux non nobles du groupe VI (particulièrement le molybdène et le tungstène) en combinaison avec des métaux non nobles du groupe VIII (particulièrement le nickel et le cobalt), utilisés de préférence sous leur forme sulfurée. La fonction hydroisomérisante est assurée par des solides acides, de
- 30 type zéolithes, alumines halogénées, argiles à pilier, hétéropolyacides ou zircone sulfatée. Un liant de type alumine peut également être utilisé durant l'étape de mise en forme du catalyseur. La fonction métallique peut être introduite sur le catalyseur par toute méthode connue de l'Homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par échange.

- 35 Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur en métal noble est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en

- poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 0,1 et 4% en poids et de manière très préférée entre 0,2 et 2% en poids. Avant utilisation dans la réaction, le métal noble contenu dans le catalyseur doit être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 1 et 250 bar. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de deux heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de deux heures à 450°C ; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 normaux litres d'hydrogène par litre catalyseur et la pression totale maintenue constante à 1 bar. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.
- Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VI en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, la teneur en métal du groupe VI du catalyseur d'hydroisomérisation, est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 10 et 35% en poids et de manière très préférée entre 15 et 30% en poids et la teneur en métal du groupe VIII dudit catalyseur est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10% en poids par rapport au catalyseur fini, de manière préférée entre 1 et 8% en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6% en poids. Avant utilisation dans la réaction, les métaux du groupe VI et non nobles du groupe VIII doivent être sulfurés. Toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ connue de l'Homme du métier est convenable.
- La fonction hydro/déshydrogénante métallique peut avantageusement être introduite sur ledit catalyseur par toute méthode connue de l'Homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par échange.
- Conformément à l'étape (d) d'hydroisomérisation du procédé selon l'invention, le catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un tamis moléculaire, de préférence au moins un tamis moléculaire zéolithique et de manière plus préférée, au moins un tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel en tant que fonction hydroisomérisante.
- Les tamis moléculaires zéolithiques sont définis dans la classification "*Atlas of Zeolite Structure Types*", W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier auquel se réfère également la présente demande. Les zéolithes y sont classées selon la taille de leurs ouvertures de pores ou canaux.
- Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR monodimensionnel présentent des pores ou canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (ouverture à 10 MR). Les canaux du tamis moléculaire zéolithique ayant une ouverture à 10 MR sont avantageusement des canaux monodimensionnels non interconnectés qui débouchent directement sur l'extérieur de ladite zéolithe. Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR

monodimensionnels présents dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprennent avantagement du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium, le phosphore et le bore, de préférence l'aluminium. Les rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont avantagement ceux obtenus à la

5 synthèse ou bien obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'Homme du métier, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques. Elles sont, de préférence, pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire que le rapport atomique entre le

10 cation de compensation monovalent (par exemple le sodium) et l'élément T inséré dans le réseau cristallin du solide est avantagement inférieur à 0,1, de préférence inférieur à 0,05 et de manière très préférée inférieur à 0,01. Ainsi, les zéolithes entrant dans la composition dudit catalyseur sélectif d'hydroisomérisation sont avantagement calcinées et échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium

15 de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduit à la forme acide desdites zéolithes.

Ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel dudit catalyseur d'hydroisomérisation est avantagement choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques de type structural TON (choisis parmi la ZSM-22 et la NU-10, prise seule ou en mélange),

20 FER (choisis parmi la ZSM-35 et la ferrierite, prise seule ou en mélange), EUO (choisis parmi la EU-1 et la ZSM-50, prise seule ou en mélange), la SAPO-11 ou les tamis moléculaires zéolithique ZBM-30 ou ZSM 48, pris seul ou en mélange. De préférence, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZBM-30, NU-10 et ZSM-22, pris seul ou en mélange. De manière

25 très préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est la ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine. En effet, l'utilisation de ladite ZBM-30 produit de bien meilleurs résultats en terme de rendement et d'activité que les autres zéolithes et notamment que la ZSM 48.

La teneur en tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est avantagement comprise entre 5 et 95% en poids, de préférence entre 10 et 90% en poids, de manière plus préférée entre 15 et 85% en poids et de manière très préférée entre 20 et 80% en poids par rapport au catalyseur fini. Les catalyseurs obtenus sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou

35 torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. La mise en forme peut

être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines amorphes, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgite), la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon et leurs mélanges. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées.

10 Étape (e)

Une partie au moins de ladite fraction lourde est introduite via la ligne (12) dans une zone (15) où elle est mise, en présence d'hydrogène (25), au contact d'un catalyseur mis en oeuvre dans le procédé selon la présente invention et dans les conditions opératoires du procédé de la présente invention afin de produire une coupe distillats moyens (kérosène + gazole) présentant de bonnes propriétés à froid.

15 Le catalyseur utilisé dans la zone (15) de l'étape (e) pour réaliser les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de la fraction lourde est le catalyseur défini dans la première partie de la demande de brevet. Il est à noter que les catalyseurs mis en oeuvre dans les réacteurs (14) et (15) peuvent être strictement identiques ou différents (par exemple, en faisant varier la proportion et la nature du solide acide dans le catalyseur, la nature du liant ou bien la quantité et nature de la phase hydrogénante).

20 Durant cette étape (e) la fraction entrant dans le réacteur subit au contact du catalyseur et en présence d'hydrogène essentiellement des réactions d'hydrocraquage qui, accompagnées de réactions d'hydroisomérisation des n-paraffines, vont permettre d'améliorer la qualité des produits formés et plus particulièrement les propriétés à froid du kérosène et du gazole, et également d'obtenir de très bons rendements en distillats moyens. La conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égal à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 50% poids, souvent d'au moins 60% et de préférence supérieure ou égal à 70%.

30 Étape (f)

Les effluents en sortie des réacteurs (14) et (15) sont envoyés par les conduites (16) et (17) dans un train de distillation, qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, et qui a pour but de séparer d'une part les produits légers inévitablement formés lors des étapes (d) et (e) par exemple les gaz (C₁-C₄) (conduite 18) et une coupe essence (conduite 19), et de distiller au moins une coupe gazole (conduite 21) et

une coupe kérosène (conduite 20). Les fractions gazole et kérosène peuvent être recyclées (conduite 23) en partie, conjointement ou de façon séparée, en tête du réacteur (14) d'hydroisomérisation de l'étape (d).

- 5 Il est également distillé une fraction (conduite 22) bouillant au-dessus du gazole, c'est à dire dont les composés qui la constituent ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des distillats moyens (kérosène + gazole). Cette fraction, dite fraction résiduelle, présente généralement un point d'ébullition initial d'au moins 350°C, de préférence supérieure à 370°C. Cette fraction est avantageusement recyclée via la conduite (22) en tête du réacteur (15) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage de la fraction lourde (étape e).
- 10 Il peut être également avantageux de recycler une partie du kérosène et/ou une partie du gazole dans l'étape (d), l'étape (e) ou les deux. De façon préférée, l'une au moins des fractions kérosène et/ou gazole est recyclée en partie dans l'étape (d) (zone 14). On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène pour améliorer ses propriétés à froid.
- 15 Avantagement et dans le même temps, la fraction non hydrocraquée est recyclée en partie dans l'étape (e) (zone 15).
Il va sans dire que les coupes gazole et kérosène sont de préférence récupérées séparément, mais les points de coupe sont ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins.
- 20 Sur la figure 1, on a représenté une colonne (24) de distillation, mais deux colonnes peuvent être utilisées pour traiter séparément les coupes issues de zones (14) et (15).
Sur la figure 1, on a représenté seulement le recyclage du kérosène sur le catalyseur du réacteur (14). Il va sans dire qu'on peut aussi bien recycler une partie du gazole (séparément ou avec le kérosène) et de préférence sur le même catalyseur que le
- 25 kérosène.

b) Second mode de réalisation.

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend les étapes suivantes :

- 30 a) séparation d'au moins une fraction légère de la charge de façon à obtenir une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120-200°C,
b) éventuel hydrotraitement de ladite fraction lourde, éventuellement suivi d'une étape
c) d'enlèvement d'au moins une partie de l'eau et éventuellement CO, CO₂, NH₃, H₂S,
d) passage sur le catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention d'une
35 partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée, la conversion sur le catalyseur selon l'invention ci-dessus décrit des produits à points d'ébullition supérieurs

ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieures à 370°C est supérieure à 40% poids,

e) distillation de la fraction hydrocraquée/hydroisomérisée pour obtenir des distillats moyens, et recyclage dans l'étape d) de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens.

5

La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant à la figure 2 sans que la figure 2 ne limite l'interprétation.

Étape (a)

10 L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch arrivant par la conduite 1 est fractionné dans un moyen de séparation (2) (par exemple par distillation) en au moins deux fractions : au moins une fraction légère et une fraction lourde à point d'ébullition initial égal à une température comprise entre 120 et 200°C et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C, en d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C. La fraction légère issue du fractionnement sort par la conduite (3) et la fraction lourde par la conduite (4).

15

Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'Homme du métier telles que le flash, la distillation etc. A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les deux fractions décrites ci-dessus.

20

La fraction légère n'est pas traitée selon le procédé de l'invention mais peut par exemple constituer une bonne charge pour la pétrochimie et plus particulièrement pour une unité (5) de vapocraquage. La fraction lourde précédemment décrite est traitée selon le procédé de l'invention.

25

Étape (b)

Éventuellement, cette fraction est admise en présence d'hydrogène (conduite 6) dans une zone (7) contenant un catalyseur d'hydrotraitement qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés (principalement des alcools) présents dans la fraction lourde décrite ci-dessus, ainsi que d'éventuellement décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés présentes dans la fraction lourde. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ est de préférence inférieure à 20% en poids, de manière préférée inférieure à 10% en poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

35

Les catalyseurs utilisés dans cette étape (b) sont des catalyseurs d'hydrotraitement décrits dans l'étape (b) du premier mode de réalisation.

5 Dans le réacteur d'hydrotraitement (7), la charge est mise au contact du catalyseur en présence d'hydrogène à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodéoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration ou l'hydrodézotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles
10 utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C. La gamme de pression totale utilisée varie de 5 à 150 bar, de préférence entre 10 et 100 bar et de manière encore plus préférée entre 10 et 90 bar. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique
15 hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 à 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprises entre 0,1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹ et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹. Dans ces conditions, la teneur en molécules
20 insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5% en poids et à environ moins de 0,1% en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 20% en poids, de préférence est inférieure à 10% en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à
25 5% en poids.

Étape (c)

L'effluent (conduite 8) issu du réacteur (7) d'hydrotraitement est éventuellement introduit dans une zone (9) d'enlèvement d'eau qui a pour but d'éliminer au moins en partie l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement. Cette élimination d'eau peut s'effectuer avec
30 ou sans élimination de la fraction gazeuse C₄⁻ qui est généralement produite lors de l'étape d'hydrotraitement. On entend par élimination de l'eau, l'élimination de l'eau produite par les réactions d'hydrodéoxygénation des composés oxygénés mais on peut aussi y inclure l'élimination au moins en partie de l'eau de saturation des hydrocarbures. L'élimination de

l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'Homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash, décantation.

Étape (d)

5 La fraction lourde (éventuellement hydrotraitée) ainsi séchée est alors introduite (conduite 10) ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène (conduite 11), dans la zone (12) contenant le catalyseur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention et dans les conditions opératoires du procédé de la présente invention. Une autre éventualité du procédé aussi selon l'invention consiste à envoyer la totalité de l'effluent sortant du réacteur d'hydrotraitement (sans séchage) dans le réacteur contenant le catalyseur selon l'invention et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène. Le catalyseur utilisé pour réaliser les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de la fraction lourde est le catalyseur défini dans la première partie de la demande de brevet.

10 Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (d) sont les conditions opératoires décrites conformément au procédé selon l'invention.

15 L'étape d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage est conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40% poids, et de façon encore plus préférée d'au moins 50%, de préférence supérieure à 60%, de manière à obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid suffisamment bonnes (point d'écoulement, point de congélation) pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

Étape (e)

25 L'effluent (fraction dite hydrocraquée et hydroisomérisée) en sortie du réacteur (12), étape (d), est envoyé dans un train de distillation (13), qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C et incluant notamment ceux formés lors de l'étape (d) dans le réacteur (12), et de séparer la fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C. Parmi les produits de conversion, il est séparé outre les gaz légers C₁-C₄ (conduite 14) au moins une fraction essence (conduite 15), et au moins une fraction distillats moyens kérosène (conduite 16) et gazole (conduite 17). La fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est généralement

supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C est recyclée (conduite 18) en tête du réacteur (12) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage.

Il peut être également avantageux de recycler (conduite 19) dans l'étape (d) (réacteur 12) une partie du kérosène et/ou une partie du gazole ainsi obtenu(s).

5

c) Troisième mode de réalisation.

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend les étapes suivantes :

a) fractionnement (étape a) de la charge en au moins trois fractions :

- 10
- au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,
 - au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,
 - au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,

b) hydrotraitement (étape b) d'au moins une partie de ladite fraction intermédiaire, puis passage (étape d) dans un procédé de traitement d'au moins une partie de la fraction hydrotraitée sur un catalyseur hydroisomérisant,

15

c) élimination d'au moins une partie de l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement et éventuellement CO, CO₂, NH₃, H₂S,

d) passage (étape d) sur le catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention d'une partie au moins de ladite fraction lourde avec une conversion des produits 370°C⁺ en produits 370°C⁻ supérieure à 40% poids,

20

e) et f) distillation (étapes e et f) d'au moins une partie des fractions hydrocraquées/hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens.

La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant à la figure 3 sans que la figure 3 limite l'interprétation.

25

Étape (a)

L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch comporte majoritairement des paraffines, mais contient aussi des oléfines et des composés oxygénés tels que des alcools. Il contient aussi de l'eau, du CO₂, du CO et de l'hydrogène non réagi ainsi que des composés hydrocarbures légers C₁ à C₄ sous forme de gaz, voire éventuellement des impuretés soufrées ou azotées. L'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch arrivant par la conduite (1) est fractionné dans un zone de fractionnement (2) en au moins trois fractions :

30

- 35
- au moins une fraction légère (sortant par la conduite 3) dont les composés constituants ont des points d'ébullition inférieurs à une température T1 comprise entre 120 et 200°C,

et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C. En d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C,

- 5 - au moins une fraction intermédiaire (conduite 4) comportant les composés dont les points d'ébullition sont compris entre le point de coupe T1, précédemment défini, et une température T2 supérieure à 300°C, de manière encore plus préférée supérieure à 350°C et inférieure à 410°C ou mieux à 370°C,
- au moins une fraction dite lourde (conduite 5) comportant les composés ayant des points d'ébullition supérieurs au point de coupe T2 précédemment défini.

10 Le fait de couper à 370°C permet de séparer au moins 90% en poids des composés oxygénés et des oléfines, et le plus souvent au moins 95% en poids. La coupe lourde à traiter est alors purifiée et une élimination des hétéroatomes ou insaturés par hydrotraitement n'est alors pas nécessaire.

Le fractionnement est obtenu ici par distillation, mais il peut être réalisé en une ou plusieurs 15 étapes et par d'autres moyens que la distillation.

Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'Homme du métier telles que le flash, la distillation etc. A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les trois fractions décrites ci-dessus.

20 La fraction légère n'est pas traitée selon le procédé de l'invention mais peut par exemple constituer une bonne charge pour une unité pétrochimique et plus particulièrement pour un vapocraqueur (installation 6 de vapocraquage).

Les fractions plus lourdes précédemment décrites sont traitées selon le procédé de l'invention.

25

Étape (b)

Ladite fraction intermédiaire est admise via la ligne (4), en présence d'hydrogène amené par la tubulure (7), dans une zone d'hydrotraitement (8) contenant un catalyseur d'hydrotraitement, qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et 30 insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés (principalement des alcools) présents dans la fraction lourde décrite ci-dessus, ainsi que d'éventuellement décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés présentes dans la fraction lourde. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion de la fraction 150°C⁺ en fraction 150°C⁻ est de préférence inférieure à 20% en poids, de

manière préférée inférieure à 10% en poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

Les catalyseurs utilisés dans cette étape (b) sont des catalyseurs d'hydrotraitement décrits dans l'étape (b) du premier mode de réalisation.

- 5 Dans le réacteur d'hydrotraitement (8), la charge est mise au contact du catalyseur en présence d'hydrogène et à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodéoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement
- 10 des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration ou l'hydrodézotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 350°C, de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C. La
- 15 gamme de pression totale utilisée varie de 5 à 150 bar, de préférence de 10 à 100 bar et de manière encore plus préférée de 10 à 90 bar. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 à 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique
- 20 horaire est comprises entre 0,1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹ et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹. Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5% en poids et à environ moins de 0,1% en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des
- 25 produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 150°C est limitée à 20% en poids, de préférence est inférieure à 10% en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à 5% en poids.

Étape (c)

- 30 L'effluent issu du réacteur d'hydrotraitement est éventuellement introduit dans une zone (9) d'enlèvement d'eau qui a pour but d'éliminer au moins une partie de l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement. Cette élimination d'eau peut s'effectuer avec ou sans élimination de la fraction gazeuse C₄⁻ qui est généralement produite lors de l'étape d'hydrotraitement. On entend par élimination de l'eau, l'élimination de l'eau produite par les
- 35 réactions d'hydrodéoxygénation des composés oxygénés, mais on peut aussi y inclure

l'élimination au moins en partie de l'eau de saturation des hydrocarbures. L'élimination de l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'Homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash, décantation.

5 Étape (d)

La fraction ainsi éventuellement séchée est alors introduite (conduite 10), ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène, (conduite 11) dans la zone (12) contenant un catalyseur hydroisomérisant. Une autre éventualité du procédé aussi selon l'invention consiste à envoyer la totalité de l'effluent sortant du réacteur d'hydrotraitement (sans séchage) dans le réacteur contenant le catalyseur hydroisomérisant et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène.

Les catalyseurs hydroisomérisants sont tels que décrits dans l'étape (d) du premier mode de réalisation.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (d) sont les suivantes.

15 La pression est maintenue entre 2 et 150 bar et de préférence entre 5 et 100 bar et avantageusement de entre 10 et 90 bar, la vitesse spatiale est comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 7 h⁻¹ est avantageusement entre 0,5 et 5,0 h⁻¹. Le débit d'hydrogène est ajusté pour obtenir un rapport de 100 à 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement entre 250°C et 450°C, avantageusement entre 300 et 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 320°C ou par exemple entre 320 et 420°C.

20 L'étape (d) d'hydroisomérisation est avantageusement conduite dans des conditions telles que la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 150°C est la plus faible possible, de préférence inférieure à 50%, de manière encore plus préférée inférieure à 30%, et permet d'obtenir des distillats moyens (gazole et kérosène) ayant des propriétés à froid (point d'écoulement et de congélation) suffisamment bonnes pour satisfaire aux spécifications en vigueur pour ce type de carburant.

30 Ainsi dans cette étape (d), on cherche à favoriser l'hydroisomérisation plutôt que l'hydrocraquage.

Étape (e)

35 Ladite fraction lourde dont les points d'ébullition sont supérieurs au point de coupe T2, précédemment défini, est introduite via la ligne (5) dans une zone (13) où elle est mise, en

présence d'hydrogène (26), au contact d'un catalyseur selon l'invention et dans les conditions opératoires du procédé de la présente invention afin de produire une coupe distillats moyens (kérosène + gazole) présentant de bonnes propriétés à froid.

5 Le catalyseur utilisé dans la zone (13) de l'étape (e) pour réaliser les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de la fraction lourde est le catalyseur défini dans la première partie de la demande de brevet. Il est à noter que les catalyseurs mis en œuvre dans les réacteurs (12) et (13) peuvent être strictement identiques ou différents (par exemple, en faisant varier la proportion et la nature du solide acide dans le catalyseur, la nature du liant ou bien la quantité et nature de la phase hydrogénante).

10 Durant cette étape (e) la fraction entrant dans le réacteur subit au contact du catalyseur et en présence d'hydrogène essentiellement des réactions d'hydrocraquage qui, accompagnées de réactions d'hydroisomérisation des n-paraffines, vont permettre d'améliorer la qualité des produits formés et plus particulièrement les propriétés à froid du kérosène et du gazole, et également d'obtenir de très bons rendements en distillats moyens.

15 La conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égal à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40% poids, souvent d'au moins 50% et de préférence supérieure ou égal à 60%.

Dans cette étape (e), on cherchera donc à favoriser l'hydrocraquage, mais de préférence en limitant le craquage des distillats moyens.

20 Le choix des conditions opératoires permet d'ajuster finement la qualité des produits (gazole, kérosène) et en particulier les propriétés à froid du kérosène, tout en conservant un bon rendement en gazole et/ou kérosène. Le procédé selon l'invention permet de façon tout à fait intéressante de produire à la fois du kérosène et du gazole et qui sont de bonne qualité tout en minimisant la production de coupes plus légères non désirées (naphta, GPL).

25

Étape (f)

L'effluent en sortie du réacteur (12), étape (d) est envoyé dans un train de distillation, qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide, et qui a pour but de séparer d'une part les produits légers inévitablement formés lors de l'étape (d) par exemple les gaz (C₁-C₄) (conduite 14) et une coupe essence (conduite 15), et de distiller au moins une coupe gazole (conduite 17) et une coupe kérosène (conduite 16). Les fractions gazole et kérosène peuvent être recyclées (conduite 25) en partie, conjointement ou de façon séparée, en tête du réacteur (12) d'hydroisomérisation de l'étape (d).

30 L'effluent en sortie de l'étape (e), est soumis à une étape de séparation dans un train de distillation de manière à séparer d'une part les produits légers inévitablement formés lors de

35

l'étape (e) par exemple les gaz (C₁-C₄) (conduite 18) et une coupe essence (conduite 19), à distiller une coupe gazole (conduite 21) et une coupe kérosène (conduite 20) et à distiller la fraction (conduite 22) bouillant au-dessus de gazole, c'est à dire dont les composés qui la constituent ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des distillats moyens (kérosène + gazole). Cette fraction, dite fraction résiduelle, présente généralement un point d'ébullition initial d'au moins 350°C, de préférence supérieure à 370°C. Cette fraction non hydrocraquée est avantageusement recyclée en tête du réacteur (13) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage de l'étape (e).

5

Il peut être également avantageux de recycler une partie du kérosène et/ou une partie du gazole dans l'étape (d), l'étape (f) ou les deux. De façon préférée, l'une au moins des fractions kérosène et/ou gazole est recyclée en partie (conduite 25) dans l'étape (d) (zone 12). On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène pour améliorer ses propriétés à froid.

10

Avantageusement et dans le même temps, la fraction non hydrocraquée est recyclée en partie dans l'étape (f) (zone 13).

15

Il va sans dire que les coupes gazole et kérosène sont de préférence récupérées séparément, mais les points de coupe sont ajustés par l'exploitant en fonction de ses besoins.

Sur la figure 3, on a représenté deux colonnes (23) et (24) de distillation, mais une seule peut être utilisée pour traiter l'ensemble des coupes issues de zones (12) et (13).

20

Sur la figure 3, on a représenté seulement le recyclage du kérosène sur le catalyseur du réacteur (12). Il va sans dire qu'on peut aussi bien recycler une partie du gazole (séparément ou avec le kérosène) et de préférence sur le même catalyseur que le kérosène. On peut également recycler une partie du kérosène et/ou une partie du gazole produit(s) dans les lignes (20) et (21).

25

d) Quatrième mode de réalisation.

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend les étapes suivantes :

a) éventuel fractionnement de la charge en au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C, et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de ladite fraction lourde,

30

b) éventuel hydrotraitement d'une partie au moins de la charge ou de la fraction lourde, éventuellement suivi de

c) l'élimination d'au moins une partie de l'eau,

- d) passage d'une partie au moins de l'effluent ou de la fraction éventuellement hydrotraitée sur un premier catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention,
- e) distillation de l'effluent hydroisomérisé et hydrocraqué pour obtenir des distillats moyens (kérosène, gazole) et une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,
- 5 f) passage d'au moins une partie de ladite fraction lourde résiduelle et/ou d'une partie desdits distillats moyens sur un deuxième catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention, et distillation de l'effluent résultant pour obtenir des distillats moyens.

La description de ce mode de réalisation sera faite en se référant aux figures 4 et 5, sans que ces figures limitent l'interprétation.

10

Étape (a)

Lorsque cette étape est mise en œuvre, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch est fractionné (par exemple par distillation) en au moins deux fractions : au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial égal à une

15 température comprise entre 120 et 200°C et de préférence entre 130 et 180°C et de manière encore plus préférée à une température d'environ 150°C, en d'autres termes le point de coupe est situé entre 120 et 200°C.

La fraction lourde présente généralement des teneurs en paraffines d'au moins 50% en poids.

20

Ce fractionnement peut être réalisé par des méthodes bien connues de l'Homme du métier telles que le flash, la distillation etc. A titre d'exemple non limitatif, l'effluent issu de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch sera soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau et une distillation afin d'obtenir au moins les deux fractions décrites ci-dessus.

25

La fraction légère n'est pas traitée selon le procédé de l'invention mais peut par exemple constituer une bonne charge pour la pétrochimie et plus particulièrement pour une unité de vapocraquage. Au moins une fraction lourde précédemment décrite est traitée selon le procédé de l'invention.

Étape (b)

30

Éventuellement, cette fraction ou une partie au moins de la charge initiale, est admise via la ligne (1) en présence d'hydrogène (amené par la conduite (2)) dans une zone (3) contenant un catalyseur d'hydrotraitement qui a pour objectif de réduire la teneur en composés oléfiniques et insaturés ainsi que d'éventuellement décomposer les composés oxygénés (principalement des alcools) présents dans la fraction lourde décrite ci-dessus, ainsi que

35

d'éventuellement décomposer d'éventuelles traces de composés soufrés et azotés

présentes dans la fraction lourde. Cette étape d'hydrotraitement est non convertissante, c'est à dire que la conversion de la fraction 370°C^+ en fraction 370°C^- est de préférence inférieure à 20% en poids, de manière préférée inférieure à 10% en poids et de manière très préférée inférieure à 5% en poids.

- 5 Les catalyseurs utilisés dans cette étape (b) sont décrits dans l'étape (b) du premier mode de réalisation.

Dans le réacteur d'hydrotraitement (3), la charge est mise au contact du catalyseur en présence d'hydrogène et à des températures et des pressions opératoires permettant de réaliser l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. De manière préférée, le catalyseur et les conditions opératoires choisies permettront également d'effectuer l'hydrodéoxygénation c'est à dire la décomposition des composés oxygénés (principalement des alcools) et/ou l'hydrodésulfuration ou l'hydrodézotation des traces éventuelles de composés soufrés et/ou azotés présents dans la charge. Les températures réactionnelles utilisées dans le réacteur d'hydrotraitement sont comprises entre 100 et 400°C , de préférence entre 150 et 350°C , de façon encore plus préférée entre 150 et 300°C . La gamme de pression totale utilisée varie de 5 à 150 bar, de préférence de 10 à 100 bar et de manière encore plus préférée de 10 à 90 bar. L'hydrogène qui alimente le réacteur d'hydrotraitement est introduit à un débit tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 et 3000 normaux litres par litre, de préférence entre 100 et 2000 normaux litres par litre et de façon encore plus préférée entre 150 et 1500 normaux litres par litre. Le débit de charge est tel que la vitesse volumique horaire est comprise entre 0,1 et 10 h^{-1} , de préférence entre 0,2 et 5 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 3 h^{-1} . Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5% en poids et à environ moins de 0,1% en poids en général. L'étape d'hydrotraitement est conduite dans des conditions telles que la conversion en produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en des produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C est limitée à 20% en poids, de préférence est inférieure à 10% en poids et de façon encore plus préférée est inférieure à 5% en poids.

30

Étape (c)

L'effluent (conduite 4) issu du réacteur (3) d'hydrotraitement est éventuellement introduit dans une zone (5) d'enlèvement d'eau qui a pour but d'éliminer au moins en partie l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement. Cette élimination d'eau peut s'effectuer avec ou sans élimination de la fraction gazeuse C_4^- qui est généralement produite lors de l'étape

35

d'hydrotraitement. On entend par élimination de l'eau, l'élimination de l'eau produite par les réactions d'hydrodéoxygénation des composés oxygénés mais on peut aussi y inclure l'élimination au moins en partie de l'eau de saturation des hydrocarbures. L'élimination de l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'Homme du métier, par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash, décantation.

Étape (d)

Une partie au moins et de préférence la totalité de la fraction hydrocarbonée (une partie au moins de la charge ou une partie au moins de la fraction lourde de l'étape a) ou une partie au moins de la fraction ou de la charge hydrotraitee et éventuellement séchée) est alors introduite (conduite 6) ainsi qu'éventuellement un flux d'hydrogène (conduite 7) dans la zone (8) contenant le catalyseur selon l'invention. Une autre éventualité du procédé aussi selon l'invention consiste à envoyer une partie ou la totalité de l'effluent sortant du réacteur d'hydrotraitement (sans séchage) dans le réacteur contenant le catalyseur selon l'invention et de préférence en même temps qu'un flux d'hydrogène.

Avant utilisation dans la réaction, si la phase hydrogénante du catalyseur est constituée d'au moins un métal noble, le métal contenu dans le catalyseur doit être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 1 et 250 bar. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de 2 heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de 2 heures à 450°C ; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 normaux litres hydrogène par litre de catalyseur. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Étape (e)

L'effluent hydroisomérisé et hydrocraqué en sortie du réacteur (8), étape (d), est envoyé dans un train de distillation (9) qui intègre une distillation atmosphérique et éventuellement une distillation sous vide qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C et incluant notamment ceux formés lors de l'étape (d) dans le réacteur (8), et de séparer la fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est généralement supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à au moins 370°C. Parmi les produits de conversion et hydroisomérisés il est séparé, outre les gaz légers C₁-C₄ (conduite 10) au moins une fraction essence

(conduite 11), et au moins une fraction distillats moyens kérosène (conduite 12) et gazole (conduite 13).

Étape (f)

- 5 Le procédé selon l'invention utilise une seconde zone (16) contenant un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation décrit dans la première partie du brevet. Il passe sur ce catalyseur, en présence d'hydrogène (conduite 15) un effluent choisi parmi une partie du kérosène produit (conduite 12), une partie du gazole (conduite 13) et la fraction résiduelle et de préférence, la fraction résiduelle dont le point initial d'ébullition est
- 10 généralement supérieur à au moins 370°C.
- Durant cette étape la fraction entrant dans le réacteur (16) subit au contact du catalyseur et en présence d'hydrogène des réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage qui vont permettre d'améliorer la qualité des produits formés et plus particulièrement les propriétés à froid du kérosène et du gazole, et d'obtenir des rendements en distillats moyens améliorés
- 15 par rapport à l'art antérieur.
- Le choix des conditions opératoires permet d'ajuster finement la qualité des produits (distillats moyens) et en particulier les propriétés à froid.
- Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette étape (f) sont les conditions opératoires conformément au procédé selon l'invention.
- 20 L'exploitant ajustera les conditions opératoires sur le premier et second catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation de façon à obtenir les qualités de produits et les rendements souhaités.
- Ainsi, de façon générale, sur le premier catalyseur, la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 150°C en des produits à points d'ébullition
- 25 inférieurs à 150°C est inférieure à 50% poids, de préférence inférieure à 30% poids. Ces conditions permettent au particulier d'ajuster le rapport kérosène/gazole produit ainsi que les propriétés à froid des distillats moyens, et plus particulièrement du kérosène.
- Également de façon générale, sur le second catalyseur, lorsque la fraction résiduelle est traitée, la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à
- 30 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C, est supérieure à 40% en poids, de préférence supérieure à 50%, ou mieux à 60%. Il peut même s'avérer avantageux d'avoir des conversions d'au moins 80% poids.
- Lorsque une partie du kérosène et/ou une partie du gazole est(sont) traitée(s) sur le second catalyseur, la conversion par passe en produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à

150°C en des produits à points d'ébullition inférieurs à 150°C est inférieure à 50% en poids, de préférence inférieure à 30%.

De façon générale les conditions opératoires appliquées dans les réacteurs (8) et (16) peuvent être différentes ou identiques. De façon préférée les conditions opératoires utilisées

5 dans les deux réacteurs d'hydroisomérisation et hydrocraquage sont choisies différentes en termes de pression opératoire, température, vitesse volumique horaire et rapport H₂/charge. Ce mode de réalisation permet à l'exploitant d'ajuster les qualités et/ou rendements en kérosène et gazole.

10 L'effluent issu du réacteur (16) est ensuite envoyé via la ligne (17) dans le train distillation de manière à séparer les produits de conversion, essence, kérosène et gazole.

Sur la figure 4, il est représenté un mode de réalisation avec la fraction résiduelle (conduite 14) passant dans la zone (16) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape f), l'effluent obtenu étant envoyé (conduite 17) dans la zone (9) de séparation.

15 Avantagement, dans le même temps, le kérosène et/ou le gazole peut(peuvent) être en partie recyclé(s) (conduite 18) dans la zone (8) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape d) sur le premier catalyseur.

Sur la figure 5, une partie du kérosène et/ou une partie du gazole produit(s) passe(nt) dans la zone (16) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape f), l'effluent obtenu étant envoyé (conduite 17) dans la zone (9) de séparation.

20 Dans le même temps, la fraction résiduelle (conduite 14) est recyclée dans la zone (8) d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage (étape d) sur le premier catalyseur.

On a pu constater qu'il est avantageux de recycler une partie du kérosène sur un catalyseur d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation pour améliorer ses propriétés à froid.

25 Sur les figures 4 et 5, on a représenté seulement le recyclage du kérosène. Il va sans dire qu'on peut aussi bien recycler une partie du gazole (séparément ou avec le kérosène) et de préférence sur le même catalyseur que le kérosène.

L'invention n'est pas limitée à ces quatre modes de réalisation.

Les produits obtenus

30 Le(s) gazole(s) obtenu(s) présente(nt) un point d'écoulement d'eau plus 0°C, généralement inférieur à -10°C et souvent inférieur à -15°C. L'indice de cétane est supérieur à 60, généralement supérieur à 65, souvent supérieur à 70.

35 Le(s) kérosène(s) obtenu(s) présente(nt) un point de congélation d'eau plus -35°C, généralement inférieur à -40°C. Le point de fumée est supérieur à 25 mm, généralement supérieur à 30 mm. Dans ce procédé, la production d'essence (non recherchée) est la plus

faible possible. Le rendement en essence sera toujours inférieur à 50% en poids, de préférence inférieur à 40% en poids, avantageusement inférieur à 30% en poids ou encore à 20% en poids ou même à 15% en poids.

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

5

Exemple 1 : préparation du catalyseur d'hydrotraitement (C1)

Le catalyseur est un catalyseur industriel à base de métal noble de type palladium sur alumine avec une teneur en palladium de 0,3% poids par rapport au poids total du catalyseur fini, fourni par la société AXENS.

10

Exemple 2: préparation d'un catalyseur d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage conforme à l'invention (C4)

15

a) Synthèse d'un matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée

20

Dans la préparation décrite ci-dessous, on calcule le rapport $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ du mélange issu de l'étape b). Ce rapport est défini comme suit : $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}} = (m_{\text{inorg}} * \rho_{\text{org}}) / (m_{\text{org}} * \rho_{\text{inorg}})$ où m_{inorg} est la masse finale de la fraction inorganique sous forme d'oxyde(s) condensé(s), à savoir SiO_2 et AlO_2 , dans la particule élémentaire solide obtenue par atomisation, m_{org} est la masse totale de la fraction organique non volatile se retrouvant dans la particule élémentaire solide obtenue par atomisation, à savoir le tensioactif et l'agent structurant, ρ_{org} et ρ_{inorg} sont les densités respectivement associées aux fractions organique non volatile et inorganique. Dans les exemples qui suivent, on considère que $\rho_{\text{org}} = 1$ et $\rho_{\text{inorg}} = 2$. Aussi le rapport $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ est calculé comme étant égal à $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}} = (m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{AlO}_2}) / [2 * (m_{\text{agent structurant}} + m_{\text{tensioactif}})]$. L'éthanol, la soude, l'eau n'entrent pas en compte dans le calcul dudit rapport $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$.

30

La préparation du matériau (C2) à porosité hiérarchisée dans les domaines de la microporosité et de la mésoporosité et organisée dans le domaine de la mésoporosité dont les parois amorphes microporeuses sont constituées d'entités proto-zéolithiques aluminosilicates de type ZSM-5 (MFI) telles que le rapport molaire Si/Al = 12 est effectuée de la manière suivante.

35

6,86 g d'une solution d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH 40% en masse dans une solution aqueuse) sont ajoutés à 1,71 g de sec-butoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$). Après 30 min sous vive agitation à température ambiante, 27 g d'eau déminéralisée et 17,66 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont ajoutés. Le tout est laissé sous vive agitation à

température ambiante pendant 4 jours de manière à obtenir une solution limpide. A cette solution est alors ajoutée une solution contenant 66,61 g d'éthanol, 61,24 g d'eau et 5,73 g de tensioactif F127 (pH du mélange = 12). Le rapport $V_{\text{inorganique}}/V_{\text{organique}}$ du mélange est égal à 0,32 et est calculé comme décrit ci-dessus. Le tout est laissé sous agitation pendant

5 10 minutes. L'ensemble est envoyé dans la chambre d'atomisation du générateur d'aérosol tel qu'il a été décrit dans la description ci-dessus et la solution est pulvérisée sous la forme de fines gouttelettes sous l'action du gaz vecteur (air sec) introduit sous pression ($P = 1,5$ bar). Les gouttelettes sont séchées selon le protocole décrit dans l'exposé de l'invention ci-dessus : elles sont acheminées via un mélange O_2/N_2 dans des tubes en PVC. Elles sont

10 ensuite introduites dans un four réglé à une température de séchage fixée à 350°C . La poudre récoltée est alors séchée 18 heures à l'étuve à 95°C . La poudre est alors calcinée sous air pendant 5 h à 550°C . Le solide est caractérisé par DRX aux bas angles, par volumétrie à l'azote, par MET, par MEB, par FX. L'analyse MET montre que le matériau final présente une mésoporosité organisée caractérisée par une structure vermiculaire. L'analyse

15 par Volumétrie à l'azote combinée à l'analyse par la méthode α_s conduit à une valeur du volume microporeux $V_{\text{micro}}(N_2)$ de 0,03 ml/g, une valeur du volume mésoporeux $V_{\text{mésoporeux}}(N_2)$ de 0,45 ml/g et une surface spécifique du matériau final de $S = 595 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diamètre mésoporeux ϕ caractéristique de la matrice mésostructurée est de 5 nm. L'analyse DRX aux petits angles conduit à la visualisation d'un pic de corrélation à l'angle $2\theta = 0,98^\circ$. La relation

20 de Bragg $2d \cdot \sin(\theta) = 1,5406$ permet de calculer la distance d de corrélation entre les mésopores organisés du matériau, soit $d = 9 \text{ nm}$. L'épaisseur des parois du matériau mésostructuré définie par $e = d - \phi$ est donc de $e = 4 \text{ nm}$. Le rapport molaire Si/Al obtenu par FX est de 12. Un cliché MEB des particules élémentaires sphériques ainsi obtenues indique que ces particules ont une taille caractérisée par un diamètre variant de 50 à 3000

25 nm, la distribution en taille de ces particules étant centrée autour de 300 nm.

b) Préparation du support "C2/liant" selon l'invention (C3)

Un support "C2/liant" selon l'invention (appelé C3) est fabriqué de la façon suivante : 2

30 grammes du solide C2 sont mélangés à 48 grammes 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 mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% en poids (7% en 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 (rampe de montée de

5°C/min) durant 2 heures en lit traversé sous air sec (1 l air/h/gramme de solide). On obtient ainsi le solide C3.

c) Dépôt de la fonction hydro-déshydrogénante (C4)

5 Le catalyseur final (appelé C4) est obtenu après dépôt de la fonction hydrogénante sur le support C3.

Les extrudés du support C3 sont soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 , laissés à maturer en maturateur à eau durant 24 heures à température ambiante puis calcinés à 500°C (rampe de montée de 5°C/min)

10 durant deux heures en lit traversé sous air sec (2 l air/h/gramme de solide). La teneur pondérale en platine du catalyseur fini après calcination est de 0,89%. Sa dispersion mesurée par titration H_2/O_2 est de 88% et le coefficient de répartition du platine mesuré par microsonde de Castaing est égal à 0,85.

15 **Exemple 3 : traitement d'une charge issue du Fischer-Tropsch conformément au procédé selon l'invention**

Une charge issue de la synthèse Fischer-Tropsch sur un catalyseur au cobalt est séparée en deux fractions, la fraction la plus lourde présentant les caractéristiques fournies dans le tableau 1.

20 Cette fraction lourde est traitée en lit traversé à hydrogène perdu sur le catalyseur d'hydrotraitement C1 dans des conditions opératoires qui permettent l'élimination des composés oléfiniques et oxygénés ainsi que des traces d'azote. Les conditions opératoires sélectionnées sont les suivantes :

- VVH (volume de charge/volume de catalyseur/heure) = 2 h⁻¹,
- 25 - pression totale de travail : 50 bar,
- rapport hydrogène/charge : 200 normaux litres / litre,
- température : 270°C.

Tableau 1 : caractéristiques de la fraction lourde.

Distillation Simulée	T (5% poids) : 175°C T (25% poids) : 246°C T (50% poids) : 346°C T (75% poids) : 444°C T (95% poids) : 570°C
composés 370°C* (par GC)	43% poids

densité à 15°C	0,797
teneur en azote	7 ppm
teneur en soufre	< limite détection
analyse détaillée de la fraction C ₃₀ ⁻ (GC)	
n-paraffines	82% poids
i-paraffines	6% poids
oléfines	11% poids
oxygénés	1% poids

Après cet hydrotraitement, les teneurs en oléfines, composés oxygénés et composés azotés de l'effluent tombent en dessous des seuils de détection, alors que la conversion de la fraction 370°C⁺ en fraction 370°C⁻ est négligeable (inférieure à 5% poids); voire tableau 2.

- 5 Le monoxyde de carbone et/ou dioxyde de carbone et/ou l'eau et/ou l'ammoniac formés lors de l'hydrotraitement sont éliminés par une étape de flash et de décantation.

Tableau 2 : caractéristiques de la fraction lourde après hydrotraitement.

Distillation Simulée	T (5% poids) : 172°C T (25% poids) : 242°C T (50% poids) : 343°C T (75% poids) : 441°C T (95% poids) : 568°C
composés 370°C ⁺ (par GC)	41% poids
densité à 15°C	0,797
teneur en azote	< limite détection
teneur en soufre	< limite détection
analyse détaillée de la fraction C ₃₀ ⁻ (GC)	
n-paraffines	91% poids
i-paraffines	9% poids
oléfines	< limite détection
oxygénés	< limite détection

- 10 L'effluent hydrotraité constitue la charge d'hydrocraquage envoyée sur le catalyseur d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage C4 conforme à l'invention.
Avant test, le catalyseur C4 subit une étape de réduction dans les conditions opératoires suivantes :

- débit d'hydrogène : 1600 normaux litres par heure et par litre de catalyseur,
- montée de la température ambiante à 120°C : 10°C/min,
- palier d'une heure à 120°C,
- montée de 120°C à 450°C à 5°C/min,
- 5 - palier de deux heures à 450°C,
- pression : 1 bar

Après réduction, le test catalytique s'effectue dans les conditions suivantes :

- pression totale de 40 bar,
- rapport H₂ sur charge de 1200 normaux litres/litre,
- 10 - vitesse volumique horaire (VVH) égale à 1 h⁻¹

La conversion de la fraction 370°C⁺ est prise égale à :

$$C(370^{\circ}\text{C}^+) = [(\% \text{ de } 370^{\circ}\text{C}^-_{\text{effluents}}) - (\% \text{ de } 370^{\circ}\text{C}^-_{\text{charge}})] / [100 - (\% \text{ de } 370^{\circ}\text{C}^-_{\text{charge}})]$$

avec

- 15 % de 370°C⁻_{effluents} = teneur massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans les effluents
- et

% de 370°C⁻_{charge} = teneur massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans la charge d'hydrocraquage.

- 20 La température de réaction est ajustée de manière à obtenir un niveau de conversion de la fraction 370°C⁺ égal à 75% en poids. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse permettent d'obtenir la distribution des différentes coupes dans l'effluent hydrocraqué (tableau 3) :

- coupe C₁-C₄ : hydrocarbures de 1 à 4 atomes de carbone inclus,
- 25 - coupe C₅-C₉ : hydrocarbures de 5 à 9 atomes de carbone inclus (coupe naphta),
- coupe C₁₀-C₁₄ : hydrocarbures de 10 à 14 atomes de carbone inclus (coupe kérosène),
- coupe C₁₅-C₂₂ : hydrocarbures de 15 à 22 atomes de carbone inclus (coupe gazole),
- coupes C₂₂⁺ : hydrocarbures à plus de 22 atomes de carbone inclus (coupe 370°C⁺).

- 30 Tableau 3 : répartition par coupes de l'effluent hydrocraqué (analyse GC)

	% poids
coupe C ₁ -C ₄	3,1
coupe C ₅ -C ₉	18,5
coupe C ₁₀ -C ₁₄	40,1

coupe C ₁₅ -C ₂₂	28,1
coupe C ₂₂ ⁺	10,2

Ces résultats montrent (tableau 3) que l'utilisation d'un catalyseur d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage selon l'invention et dans un procédé selon l'invention permet par hydrocraquage et hydroisomérisation d'une charge paraffinique issue du procédé de synthèse Fischer-Tropsch de produire des distillats moyens (kérosène et gazole).

5

10

Revendications

- 5 1. Procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, mettant en œuvre un catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support formé d'au moins un matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée, constitué d'au moins deux particules
- 10 sphériques élémentaires, chacune desdites particules comprenant une matrice à base d'oxyde de silicium, mésostructurée, ayant un diamètre de mésopores compris entre 1,5 et 30 nm et présentant des parois amorphes et microporeuses d'épaisseur comprise entre 1,5 et 50 nm, lesdites particules sphériques élémentaires ayant un diamètre maximal de 200 microns.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit procédé opère à une température comprise entre 270 et 400°C, à une pression comprise entre 1 et 9 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹ et à un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.
- 20
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ledit catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation comprend :
- 25 - 0,1 à 60% d'au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII,
- de 40 à 99,9% d'un support comprenant :
- 30 - 0 à 99% d'au moins un liant minéral poreux amorphe ou mal cristallisé de type oxyde,
- 0,01 à 60% d'un matériau amorphe comprenant du silicium à porosité hiérarchisée et organisée, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids par rapport à la masse totale du catalyseur.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel les éléments du groupe VIII sont choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine, pris seuls ou en mélange.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel les éléments du groupe VIII sont les métaux nobles choisis parmi le platine et le palladium.
6. Procédé selon la revendication 4 dans lequel les éléments du groupe VIII sont les métaux non nobles choisis parmi le fer, le cobalt et le nickel.
7. Procédé selon la revendication 4 dans lequel les éléments du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène.
8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7 dans lequel la teneur en élément hydrodéshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII non noble est comprise entre 0,1 et 60% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7 dans lequel la teneur en élément hydrodéshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux noble du groupe VIII est comprise entre 0,05 et 10% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel lesdites parois sont entièrement constituées d'entités proto-zéolithiques.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel les entités proto-zéolithiques sont des espèces pour l'amorce d'au moins une zéolithe choisie parmi les aluminosilicates ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-1, EU-2, EU-11, Bêta, zéolithe A, Y, USY, VUSY, SDUSY, mordénite, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IZM-2 et Ferrièreite et/ou au moins un solide apparenté choisi parmi les silicoaluminophosphates SAPO-11 et SAPO-34.
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel les entités proto-zéolithiques sont des espèces pour l'amorce d'au moins une zéolithe choisie parmi les aluminosilicates de type structural MFI, BEA, FAU, LTA et/ou au moins un solide apparenté choisie parmi les silicoaluminophosphates de type structural AEL, CHA.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ledit procédé comprend les étapes suivantes :

- a) séparation d'une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120-200°C,
- b) hydrotraitement d'une partie au moins de ladite fraction lourde,
- c) fractionnement en au moins 3 fractions :
- 5 - au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,
- au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,
- au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,
- d) passage d'une partie au moins de ladite fraction intermédiaire sur un catalyseur hydroisomérisant,
- 10 e) passage d'une partie au moins de ladite fraction lourde sur le catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention,
- f) distillation des fractions hydrocraquées/hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens, et recyclage de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens dans l'étape (e).
- 15
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ledit procédé comprend les étapes suivantes :
- a) séparation d'au moins une fraction légère de la charge de façon à obtenir une seule fraction dite lourde à point d'ébullition initial compris entre 120-200°C,
- 20 b) éventuel hydrotraitement de ladite fraction lourde, éventuellement suivi d'une étape
- c) d'enlèvement d'au moins une partie de l'eau et éventuellement CO, CO₂, NH₃, H₂S,
- d) passage sur le catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention d'une partie au moins de ladite fraction éventuellement hydrotraitée, la conversion sur le catalyseur selon l'invention ci-dessus décrit des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C est supérieure à 40% poids,
- 25 e) distillation de la fraction hydrocraquée/hydroisomérisée pour obtenir des distillats moyens, et recyclage dans l'étape d) de la fraction résiduelle bouillant au-dessus desdits distillats moyens.
- 30
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ledit procédé comprend les étapes suivantes :
- a) fractionnement de la charge en au moins trois fractions :
- 35 - au moins une fraction intermédiaire ayant un point d'ébullition initial T1 compris entre 120 et 200°C, et un point d'ébullition final T2 supérieur à 300°C et inférieur à 410°C,

- au moins une fraction légère bouillant au-dessous de la fraction intermédiaire,
 - au moins une fraction lourde bouillant au-dessus de la fraction intermédiaire,
 - 5 b) hydrotraitement d'au moins une partie de ladite fraction intermédiaire, puis passage dans un procédé de traitement d'au moins une partie de la fraction hydrotraitée sur un catalyseur hydroisomérisant,
 - c) élimination d'au moins une partie de l'eau produite lors des réactions d'hydrotraitement et éventuellement CO, CO₂, NH₃, H₂S,
 - d) passage sur le catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention d'une partie au moins de ladite fraction lourde avec une conversion des produits supérieurs à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C supérieure à 40% poids,
 - 10 e) et f) distillation d'au moins une partie des fractions hydrocraquées/hydroisomérisées pour obtenir des distillats moyens.
- 15 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ledit procédé comprend les étapes suivantes :
- a) éventuel fractionnement de la charge en au moins une fraction lourde à point d'ébullition initial compris entre 120 et 200°C, et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de ladite fraction lourde,
 - 20 b) éventuel hydrotraitement d'une partie au moins de la charge ou de la fraction lourde, éventuellement suivi de
 - c) l'élimination d'au moins une partie de l'eau,
 - d) passage d'une partie au moins de l'effluent ou de la fraction éventuellement hydrotraitée sur un premier catalyseur d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention,
 - 25 e) distillation de l'effluent hydroisomérisé et hydrocraqué pour obtenir des distillats moyens et une fraction résiduelle bouillant au-dessus des distillats moyens,
 - f) passage d'au moins une partie de ladite fraction lourde résiduelle et/ou d'une partie desdits distillats moyens sur un deuxième catalyseur
 - 30 d'hydrocraquage/hydroisomérisation selon l'invention, et distillation de l'effluent résultant pour obtenir des distillats moyens.

1/4

FIG. 1

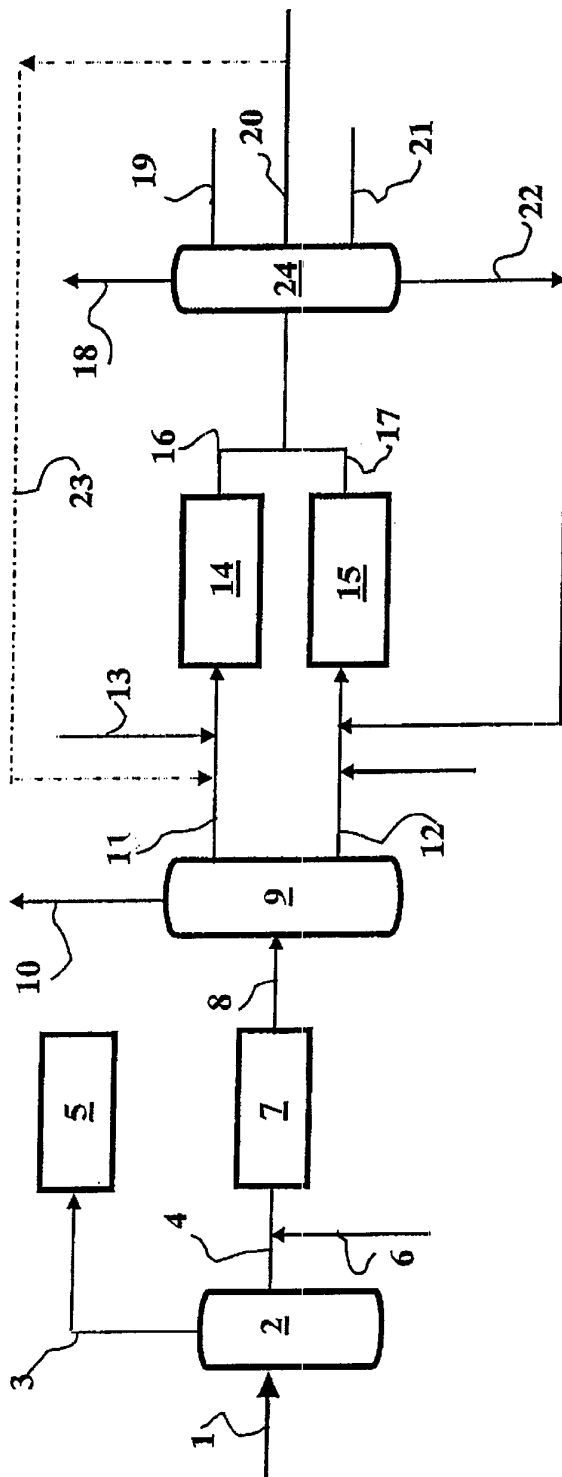


FIG. 2

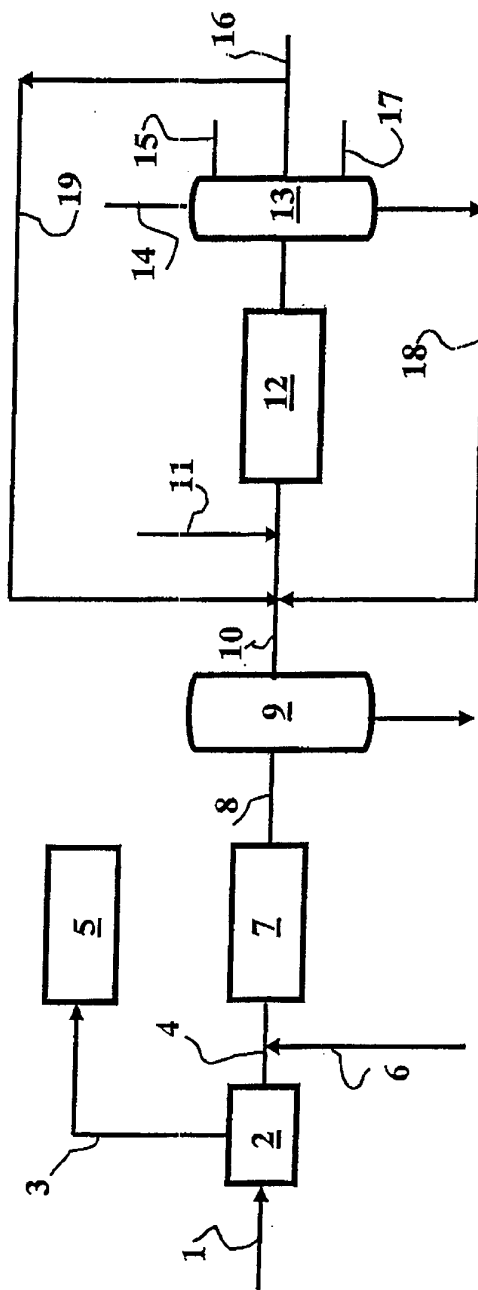


FIG. 3

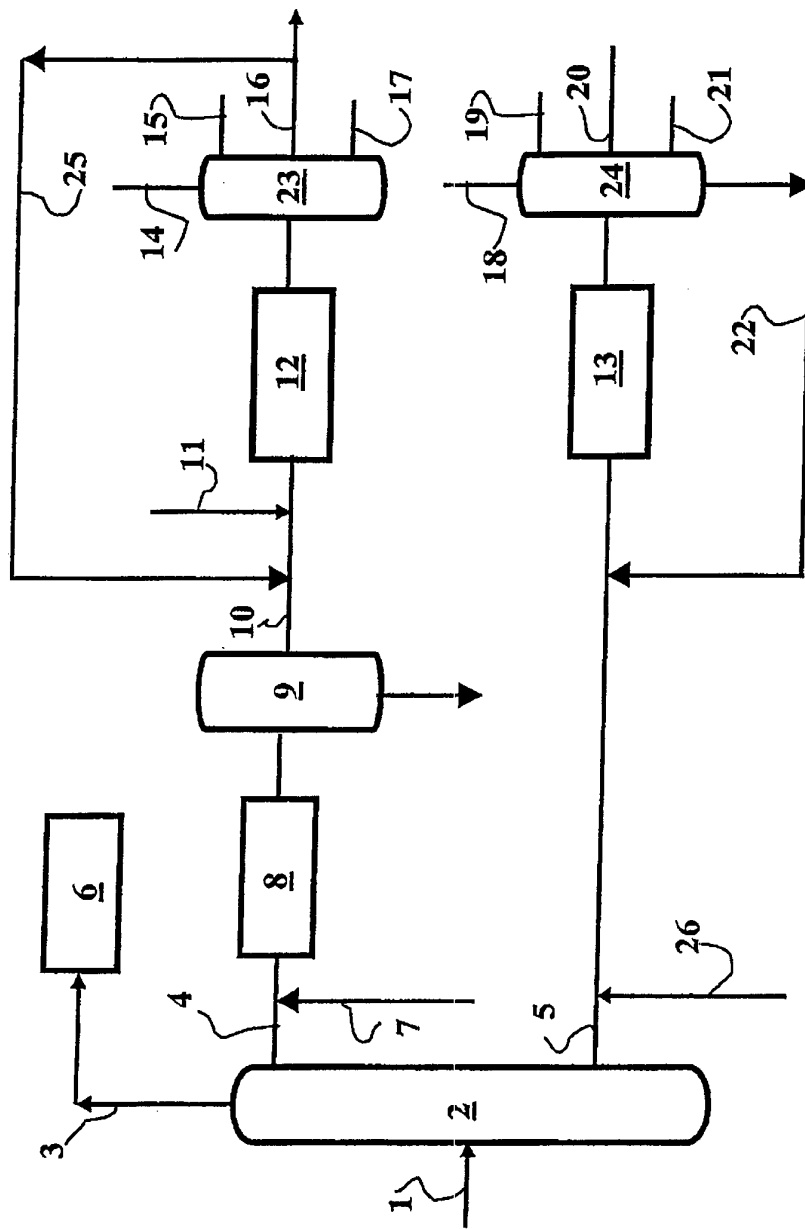


FIG.4

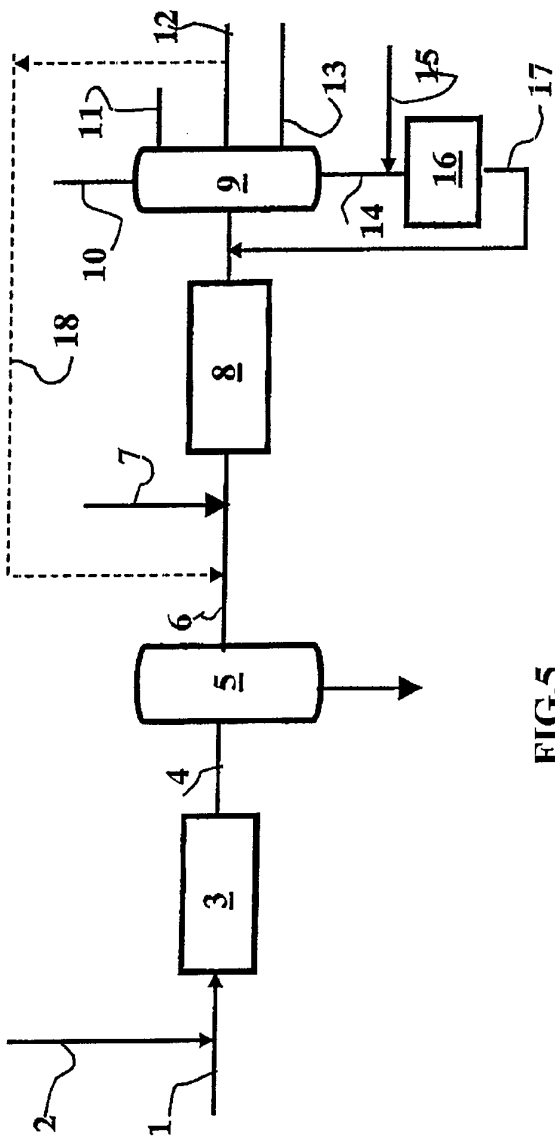
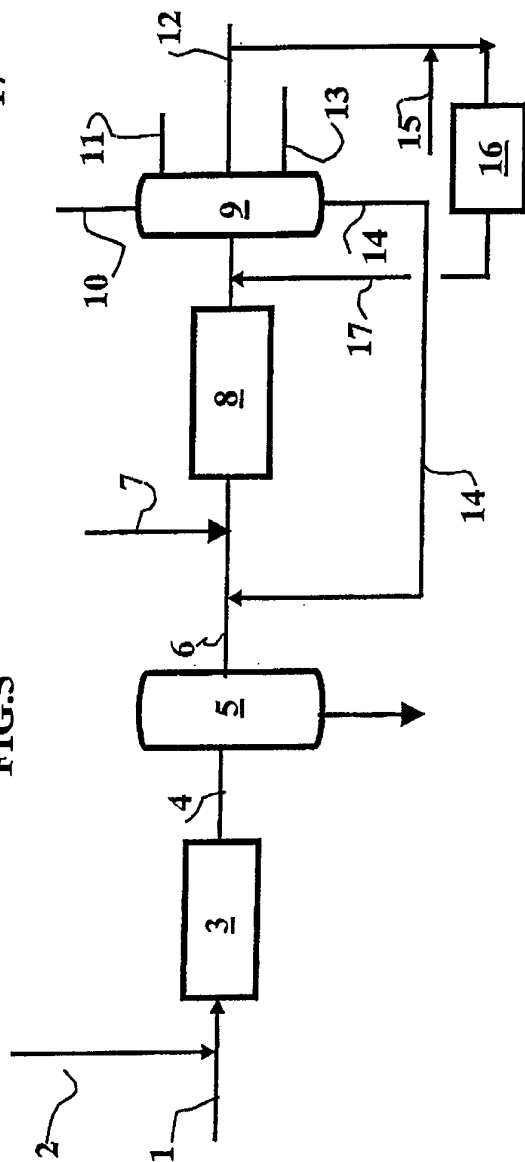


FIG.5





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FR 708653
FR 0802954

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2006/128989 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; CHAUMONNOT ALEXANDRA [FR]; COUPE AURELI) 7 décembre 2006 (2006-12-07) * revendications 1,2,6,7,10,14 * * page 5, ligne 14-23 * * page 7, ligne 23 - page 8, ligne 10 * * page 21, ligne 26-28 * * page 22, ligne 7-13,18-28 * -----	1-16	C10G65/12 C10G65/00 C10G45/60 C10G47/12 B01J35/10 B01J35/08 B01J29/40 B01J29/70
A	EP 1 627 852 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 22 février 2006 (2006-02-22) * revendications 1,9,19 * * colonne 3, alinéa 3 * * colonne 11, alinéa 14 - colonne 12, alinéa 15 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B B01J C10G
A	EP 1 108 678 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 20 juin 2001 (2001-06-20) * revendications 1,5,10,12,13,15-17; exemples * * page 2, alinéas 7,10 * * page 5, alinéas 21,22,24 * -----	1-16	
A	EP 1 250 287 B1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]) 23 octobre 2002 (2002-10-23) * revendications 1,2,15,16,18,19 * * page 4, alinéa 25 * * page 5, alinéa 28 * * page 8, alinéa 50 * * page 9, ligne 8-10,33-39 * -----	1-16	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 janvier 2009		Harf, Julien	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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 & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 708653
FR 0802954

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	HUANG L ET AL: "Hierarchical porous structures by using zeolite nanocrystals as building blocks" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 48, no. 1-3, 1 novembre 2001 (2001-11-01), pages 73-78, XP002414828 ISSN: 1387-1811 * abrégé *	1	
A	WO 00/14184 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 16 mars 2000 (2000-03-16) * revendication 1; figure 1 *	1,13-16	
E	WO 2008/068398 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; CHAUMONNOT ALEXANDRA [FR]; BOURGES PATR) 12 juin 2008 (2008-06-12) * revendications 1,10,16 * * page 1, ligne 11-14 * * page 6, ligne 6-27 *	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		13 janvier 2009	Harf, Julien
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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 & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 5

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0802954 FA 708653**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-01-2009

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006128989 A	07-12-2006	CN 101189187 A	28-05-2008
		EP 1910226 A1	16-04-2008
		FR 2886637 A1	08-12-2006
		JP 2008542178 T	27-11-2008

EP 1627852 A	22-02-2006	CN 1884073 A	27-12-2006
		FR 2872151 A1	30-12-2005
		JP 2006008509 A	12-01-2006
		US 2006292054 A1	28-12-2006
		ZA 200504976 A	26-07-2006

EP 1108678 A	20-06-2001	DE 60006058 D1	27-11-2003
		DE 60006058 T2	19-05-2004
		ES 2209786 T3	01-07-2004
		FR 2802120 A1	15-06-2001
		US 2001031241 A1	18-10-2001

EP 1250287 B1	07-03-2007	AT 356083 T	15-03-2007
		AU 2763701 A	16-07-2001
		DE 60127095 T2	15-11-2007
		DK 1250287 T3	02-07-2007
		EP 1250287 A1	23-10-2002
		WO 0149607 A1	12-07-2001

WO 0014184 A	16-03-2000	AU 752602 B2	26-09-2002
		AU 5693899 A	27-03-2000
		BR 9913412 A	22-05-2001
		CA 2340627 A1	16-03-2000
		EP 1144552 A2	17-10-2001
		JP 2002527530 T	27-08-2002
		NO 20011000 A	04-05-2001
		US 6179994 B1	30-01-2001
		US 6375830 B1	23-04-2002

WO 2008068398 A	12-06-2008	FR 2909012 A1	30-05-2008
