

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **3 003 562**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **13 52525**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 5/13 (2013.01), C 07 C 9/22**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.03.13.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.09.14 Bulletin 14/39.

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 :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MARQUES MOTA FILIPE MANUEL, BOUCHY CHRISTOPHE, DUCHENE PASCAL et MARTENS JOHAN.

⑦3 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **PROCEDE D'HYDROISOMERISATION D'UNE CHARGE ISSUE DE LA SYNTHESE FISCHER-TROPSCH METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR COMPRENANT UNE ZEOLITHE NU-10 ET UNE SILICE ALUMINE.**

⑤7 L'invention concerne un procédé d'hydroisomérisation d'une charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C, ladite charge paraffinique étant produite par synthèse Fischer-Tropsch, ledit procédé d'hydroisomérisation mettant en oeuvre un 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, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit procédé d'hydroisomérisation étant effectué à une température comprise entre 150 et 400°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 7 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.

FR 3 003 562 - A1



Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'hydroisomérisation d'une charge constituée d'une fraction spécifique de l'effluent paraffinique issu de la synthèse Fischer-Tropsch, c'est-à-dire de la fraction dont les points d'ébullition sont compatibles avec la coupe distillats moyens bouillant à une température comprise entre 150 et 370 °C. Ledit procédé utilise un catalyseur spécifique comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine dans des conditions opératoires spécifiques et en particulier de pression, dans le but de limiter la production de produits craqués légers ne pouvant pas être incorporés dans un pool gazole et/ou kérosène tout en favorisant la production d'isomères multibranchés. Le degré de ramification de l'effluent obtenu à l'issue du procédé selon l'invention est caractéristique d'un effluent présentant des propriétés à froid améliorées par rapport à la charge de départ.

Dans le procédé Fischer-Tropsch basse température, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est transformé catalytiquement en oléfines, produits oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires sous forme gazeuse, liquide ou solide. Lesdits produits obtenus 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 catalyseurs au cobalt. Par contre, lesdits produits peuvent présenter une teneur non négligeable en produits oxygénés qui, exprimée en poids d'oxygène, est généralement inférieure à 5% poids environ et également une teneur en insaturés (produits oléfiniques en général) généralement inférieure à 10% en poids. Cependant, lesdits produits issus de la synthèse Fischer-Tropsch, 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.

Ainsi il peut être nécessaire d'améliorer les propriétés à froid de charges paraffiniques constituées de paraffines ayant un nombre d'atomes de carbone compris typiquement entre 9 et 22 correspondant à une charge bouillant à une température comprise entre 150 et 370 °C, pour pouvoir les incorporer dans un pool de distillats moyens (gazole et/ou kérosène). L'amélioration des propriétés à froid de ces charges peut être effectuée grâce à une étape d'hydroisomérisation afin de transformer les n-paraffines en paraffines branchées présentant de meilleures propriétés à froid. De plus, pour un nombre d'atomes de carbone donné, les propriétés à froid d'une paraffine tendent généralement à s'améliorer avec le degré d'isomérisation de ladite paraffine. A titre d'exemple, pour des paraffines à 14 atomes de carbone, la température de fusion du n-tétradécane est de 6 °C, les températures de fusion pour le 2-méthyl tridécane et le 3-méthyl tridécane sont respectivement de -26 °C et -37 °C et la température de fusion pour le 2,3-diméthyl dodécane est de -51 °C. Il est donc également souhaitable de former des isomères multibranchés lors de l'hydroisomérisation.

Cette étape d'hydroisomérisation est généralement effectuée sur un catalyseur bifonctionnel présentant à la fois une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction acide de Bronsted. Selon le taux d'incorporation et les propriétés à froid visées dans le carburant final, il peut être nécessaire d'effectuer une hydroisomérisation très poussée de la charge paraffinique. Cependant, cette étape d'hydroisomérisation s'accompagne généralement de la production de produits de craquage trop légers pour être incorporés dans un pool gazole et/ou kérosène. Il en résulte donc une perte de rendement en fraction distillats moyens bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C qu'il est également désirable de minimiser. Il est alors souhaitable de développer un catalyseur d'hydroisomérisation sélectif, c'est à dire capable d'isomériser la charge paraffinique tout en limitant la formation de produits de craquage. De plus il est également souhaitable que ce catalyseur favorise la formation d'isomères multibranchés lors de l'hydroisomérisation.

La mise en œuvre d'une étape d'hydroisomérisation est reportée dans divers brevets ou demandes de brevet visant à la valorisation de charges issues de la synthèse Fischer-Tropsch. Dans les brevets ci-dessous, l'étape d'hydroisomérisation est classiquement mise en œuvre sur une charge paraffinique issue d'une synthèse Fischer-Tropsch qui a été préalablement hydrotraitée et/ou hydrocraquée.

La demande de brevet US2004/0159582 décrit un procédé pour la production d'un gazole de première qualité à partir d'une charge issue d'une synthèse de Fischer-Tropsch. Ce procédé consiste à :

- hydrotraiter/hydrocraquer la charge sur un premier catalyseur d'hydrotraitement/hydrocraquage afin d'hydrogéner les composés oléfiniques et d'oxygéner les composés oxygénés présents, ledit catalyseur d'hydrotraitement/hydrocraquage pouvant contenir au moins un métal noble du groupe VIII sur un support silice ou alumine ou au moins un métal du groupe VIII et du groupe VIB sur un support alumine ou silice. Le support peut également être amorphe à base de silice alumine, zéolithique ou non zéolithique à base de tamis moléculaire;
- séparer l'effluent ainsi produit en une fraction lourde et une fraction légère, le point de coupe final de la fraction légère étant compris dans l'intervalle de distillation du gazole et la fraction lourde ayant un intervalle de distillation plus élevé que la fraction légère;
- hydroisomériser la fraction lourde sur un catalyseur d'hydroisomérisation afin d'en améliorer les propriétés de tenue à froid, ledit catalyseur d'hydroisomérisation pouvant contenir une phase active métallique à base de métaux nobles ou non nobles et un composant acide à base de silicoaluminophosphate de type SAPO ou une zéolithe à pore intermédiaire de type ZSM-22, ZSM-23, SSZ-32, ZSM-35 ou ZSM-48;
- mélanger la fraction lourde ainsi isomérisée avec au moins une partie de la fraction légère;
- récupérer à partir de ce mélange un gazole répondant à au moins une des spécifications demandées pour ce type de carburant.

Par ailleurs, la fraction la plus lourde du mélange est valorisée en différentes bases huiles après une étape de distillation sous vide.

L'étape d'hydroisomérisation est donc mise en œuvre sur la fraction lourde d'une charge paraffinique issue d'une synthèse Fischer-Tropsch qui a été préalablement hydrotraitée et/ou hydrocraquée.

Les demandes de brevet US2004/0256286 et US2004/0256287 enseignent la mise en œuvre d'un procédé permettant la production de distillats moyens et de base huile à partir de cires. La charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur d'hydrocraquage dans des conditions opératoires appropriées afin de produire un effluent d'hydrocraquage, ledit catalyseur d'hydrocraquage contenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe VI, VII ou VIII et au moins une matrice silice alumine, zéolithique à large pore ou non zéolithique à base de tamis moléculaire. L'effluent hydrocraqué est ensuite hydroisomérisé sur un catalyseur contenant un tamis moléculaire de tailles de pores intermédiaires de type alumino-phosphate tels que SAPO-11, SAPO-31, et SAPO-41. Des zéolithes telles que la ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, offerrite et ferrierite peuvent également être utilisées. L'effluent hydroisomérisé est ensuite fractionné en une fraction distillats moyens et une fraction lourde. On extrait ensuite de la fraction lourde une base huile présentant des propriétés physicochimiques définies. L'étape d'hydrocraquage précède systématiquement l'étape d'hydroisomérisation.

De la même manière, l'étape d'hydroisomérisation est mise en œuvre sur une charge paraffinique issue d'une synthèse Fischer-Tropsch qui a été préalablement hydrotraitée et/ou hydrocraquée.

Les trois demandes de brevet FR 2 926 085, FR 2 926 087 et FR 2 926 086 de la demanderesse décrivent des procédés de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch dont l'objectif est d'augmenter la quantité de distillats moyens disponible par hydrocraquage des composés paraffiniques les plus lourds présents dans l'effluent de sortie de l'unité Fischer Tropsch qui constitue la charge des procédés et qui ont des points d'ébullition supérieurs à ceux des coupes kérosène et gazole telle que la fraction bouillant à une température supérieure à 370 °C.

La demande de brevet FR 2 926 087 décrit un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comprenant:

- a) un fractionnement de ladite charge en au moins trois 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 compris entre 330 et 420 °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) une hydroisomérisation d'une partie au moins de la fraction intermédiaire en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB en tant que fonction hydrodéshydrogénante et un tamis moléculaire choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, Nu-10 et ZSM-22, pris seul ou en mélange, ledit catalyseur pouvant également contenir un liant et de préférence un liant alumine,
- c) une hydroisomérisation d'une partie au moins de la fraction lourde en présence d'un catalyseur qui peut être identique à celui de l'étape b),

d) un hydrocraquage d'une partie au moins de l'effluent hydroisomérisé issu de l'hydroisomérisation de la fraction lourde en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage comprenant un support silice alumine ou à base de zéolithe Y,

5 e) et d'une distillation d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étapes b) d'hydroisomérisation et de l'étape d) d'hydrocraquage, pour obtenir des distillats moyens.

La demande de brevet FR 2 926 086 décrit un procédé de production de distillats moyens à partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, comprenant les étapes successives suivantes :

10 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 et 200°C,

b) hydroisomérisation d'une partie au moins de ladite fraction lourde en présence d'un premier catalyseur d'hydroisomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB et au moins un tamis moléculaire choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, Nu-10 et ZSM-22, pris seul ou en mélange, ledit catalyseur pouvant également
15 contenir un liant et de préférence un liant alumine, la conversion sur ledit catalyseur sélectif d'hydroisomérisation des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à points d'ébullition inférieurs à 370°C étant inférieure à 20%,

c) hydrocraquage d'une partie au moins de l'effluent hydroisomérisé en présence d'un deuxième catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du
20 groupe VIB et un support silice alumine ou à base de zéolithe Y, la conversion sur ledit catalyseur d'hydrocraquage des produits à points d'ébullition supérieurs ou égaux à 370°C en produits à point d'ébullition inférieurs à 370°C étant supérieure ou égale à 40% en poids,

d) distillation de l'effluent final pour obtenir des distillats moyens.

Ainsi, la demande de brevet FR 2 926 086 décrit des procédés de production de distillats moyens à
25 partir d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch dans lesquels l'effluent qui subit l'étape d'hydroisomérisation est une fraction lourde dont le point d'ébullition initial est compris entre 120 et 200°C. Cette fraction lourde correspond à l'effluent paraffinique issu de la synthèse Fischer-Tropsch débarrassée uniquement de sa fraction légère comprenant des composés hydrocarbonés présentant moins de 5 atomes de carbone et bouillant à une température inférieure à
30 120°C. Ladite fraction lourde correspond donc à la coupe comprenant des composés hydrocarbonés comprenant au moins 5 atomes de carbones et de préférence de 5 à 100 atomes de carbone, appelée coupe C₅₊. Cette fraction lourde C₅₊ comprenant une forte proportion en composés bouillant à une température supérieure à 370°C est ensuite hydrocraquée pour produire une coupe distillats moyens bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C.

35 La demande de brevet FR 2 926 085 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 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 une silice alumine et au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON, FER, MTT, ainsi que les zéolithes ZBM-30, ZSM-48 et COK-7, prises seules ou en mélange, ledit procédé opérant 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, un débit d'hydrogène ajusté pour obtenir un rapport de 400 à 1500 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

La demande de brevet FR 2 926 085 décrit plusieurs modes de réalisation dans lesquels soit :

- la fraction bouillant dans la gamme des distillats moyens (150-370°C) appelée intermédiaire, subit une étape d'hydroisomérisation en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB en tant que fonction hydrodéshydrogénante et un tamis moléculaire choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, Nu-10 et ZSM-22, pris seul ou en mélange, ledit catalyseur pouvant également contenir un liant et de préférence un liant alumine, et donc différent de celui revendiqué, et la fraction lourde bouillant à une température supérieure à 370°C⁺ (et non pas la fraction 150-370°C) subit une étape d'hydroisomérisation/hydrocraquage sur le catalyseur revendiqué dans la demande FR 2 926 085 (mode de réalisations 1 et 3),

- une fraction lourde correspondant à la fraction C₅₊ bouillant à une température supérieure à 150°C (et non pas la fraction spécifique 150-370°C) subit une étape d'hydroisomérisation/hydrocraquage sur le catalyseur revendiqué dans la demande FR 2 926 085 (mode de réalisations 2 et 4).

Les travaux de recherche effectués par le demandeur l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, l'utilisation du catalyseur spécifique comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine dans un procédé d'hydroisomérisation d'une charge constituée de la fraction spécifique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C de l'effluent paraffinique issu de la synthèse Fischer-Tropsch, c'est-à-dire de la fraction dont les points d'ébullition sont compatibles avec la coupe distillats moyens, permet de produire un effluent dans lequel la proportion en produits craqués légers ne pouvant pas être incorporés dans un pool gazole et/ou kérosène est limitée, et dans lequel la production d'isomères multibranchés est favorisée. Le degré de ramification de l'effluent obtenu à l'issue du procédé selon l'invention est caractéristique d'un effluent présentant des propriétés à froid améliorées par rapport à la charge de départ.

Un objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé d'hydroisomérisation d'une charge paraffinique directement issue de la synthèse Fischer-Tropsch, c'est-à-dire n'ayant pas subi d'étape de conversion et de préférence d'hydrocraquage préalable, ladite charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C et correspondant à la fraction bouillant dans la gamme de température de la coupe distillats moyens, ledit procédé utilisant un catalyseur comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, très sélectif en hydroisomérisation desdites paraffines et permettant à la fois de limiter la production de produits craqués légers et de favoriser la production d'isomères multibranchés.

Objet de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'hydroisomérisation d'une charge constituée par une fraction spécifique de l'effluent paraffinique issu de la synthèse Fischer-Tropsch, c'est-à-dire de la fraction dont les points d'ébullition sont compatibles avec la coupe distillats moyens bouillant à une

5

température comprise entre 150 et 370°C.

En particulier, un objet de la présente invention est un procédé d'hydroisomérisation d'une charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C, ladite charge paraffinique étant produite par synthèse Fischer-Tropsch, ledit procédé d'hydroisomérisation mettant en œuvre un catalyseur comprenant au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les

10

métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit procédé d'hydroisomérisation étant effectué à une température comprise entre 150 et 400°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 7 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge

15

soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.

Un objet de l'invention est de fournir un procédé d'hydroisomérisation d'une charge paraffinique produite à partir de synthèse Fischer-Tropsch permettant de produire des bases distillats moyens, en particulier une base kérosène et/ou une base gazole, tout en limitant la production de produits légers non incorporables auxdites bases.

20

Un autre objet de l'invention est d'améliorer le degré de ramification par hydroisomérisation de la charge paraffinique bouillant dans la gamme de température de la coupe distillats moyens (150-370°C) mise en œuvre et produite à partir de synthèse Fischer-Tropsch, le degré de ramification étant ajusté de manière à obtenir, pour les bases distillats moyens, des propriétés, en particulier à froid, compatibles avec les normes en vigueur pour les distillats moyens.

25

Résumé de l'invention.

L'invention porte sur un procédé d'hydroisomérisation d'une charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C, ladite charge paraffinique étant produite par synthèse Fischer-Tropsch, ledit procédé d'hydroisomérisation mettant en œuvre un catalyseur comprenant au

30

moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit procédé d'hydroisomérisation étant effectué à une température comprise entre 150 et 400°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 7 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale

35

d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.

Description de l'invention

La charge

Conformément à l'invention, la charge utilisée dans le procédé selon la présente invention est une charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C, ladite charge paraffinique étant produite par synthèse Fischer-Tropsch.

Un critère essentiel de la présente invention réside dans le fait que la charge paraffinique traitée dans le procédé selon la présente invention est une fraction spécifique de l'effluent paraffinique obtenu à l'issue de la synthèse Fischer-Tropsch. Ladite charge paraffinique est la fraction de l'effluent paraffinique directement obtenu en sortie de la synthèse Fischer-Tropsch bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C. Ladite charge paraffinique traitée dans le procédé selon l'invention présente donc des points d'ébullition compatibles avec la coupe distillats moyens (gazole et kérosène).

Ladite charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C est constituée par des hydrocarbures présentant avantageusement un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 22.

De préférence, ladite charge paraffinique n'est pas issue de l'hydrocraquage d'une fraction de l'effluent directement obtenu en sortie de la synthèse Fischer Tropsch bouillant à plus de 370°C.

L'effluent directement obtenu en sortie de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch basse température comporte majoritairement des paraffines mais contient aussi des oléfines et des composés oxygénés tels que des alcools, l'ensemble de ces composés ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et typiquement plus de 50. Il contient aussi de l'eau, du CO₂, du CO et de l'hydrogène non réagi. Celui-ci peut également contenir quelques traces de composés azotés et/ou soufrés.

La charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention est avantageusement obtenue par au moins un fractionnement et une étape d'élimination de l'eau de l'effluent directement obtenu en sortie de la synthèse Fischer-Tropsch basse température.

Le fractionnement est avantageusement réalisé par des méthodes bien connues de l'homme du métier. De préférence, la charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention est obtenue par distillation ou par flash de l'effluent directement obtenu en sortie de la synthèse Fischer-Tropsch basse température.

L'élimination de l'eau peut avantageusement être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier. De préférence, l'étape d'élimination de l'eau est réalisée par séchage, par passage sur un dessicant, par flash et/ou par décantation.

Le fractionnement de l'effluent issu de la synthèse Fischer-Tropsch basse température permet l'obtention d'au moins une coupe bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C constituant la charge paraffinique du procédé selon l'invention. Le fractionnement de l'effluent issu de la synthèse Fischer-Tropsch basse température permet également de séparer une fraction bouillant à une température inférieure à 150°C et une fraction bouillant à une température supérieure à 370°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'effluent directement obtenu en sortie de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch basse température est soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau, et une distillation afin d'obtenir au moins la charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention.

5 Selon un mode de réalisation, l'effluent issu de la synthèse Fischer Tropsch subit une étape d'hydrotraitement afin de réduire la teneur en composés oléfiniques et de décomposer éventuellement les composés oxygénés.

10 Selon un autre mode de réalisation préféré, l'effluent directement obtenu en sortie de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch basse température est soumis à un flash, une décantation pour éliminer l'eau, une étape d'hydrotraitement pour réduire la teneur en composés oléfiniques et en composés oxygénés et une distillation afin d'obtenir au moins la charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention.

15 Ladite charge paraffinique peut avantageusement être utilisée dans le procédé selon l'invention sans étape d'hydrotraitement préalable à son introduction dans ledit procédé d'hydroisomérisation. Ladite charge paraffinique peut également avantageusement subir une étape d'hydrotraitement avant d'être utilisée dans le procédé d'hydroisomérisation selon l'invention.

20 De préférence, ladite charge paraffinique utilisée dans le procédé selon l'invention comprend majoritairement des n-paraffines. Ainsi, ladite charge comprend une teneur en n-paraffines supérieure à 60% poids par rapport à la masse totale de ladite charge. Ladite charge peut également comprendre une teneur en produits oxygénés de préférence inférieure à 10% poids, une teneur en insaturés, c'est-à-dire de préférence en produits oléfiniques, de préférence inférieure à 20% en poids et une teneur en iso-paraffines de préférence inférieure à 10% en poids par rapport à la masse totale de ladite charge.

De manière très préférée, ladite charge comprend une teneur en n-paraffines supérieure à 70% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 80% poids par rapport à la masse totale de ladite charge.

25 De préférence, ladite charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch est exempte d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux.

La charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est produite à partir d'un gaz de synthèse, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est avantageusement produit selon trois voies.

30 Dans un mode de réalisation préféré, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est produit à partir de gaz naturel selon la voie GTL aussi appelée selon la terminologie anglo-saxonne gas- to-liquid.

Dans un autre mode de réalisation préféré, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est produit à partir de charbon selon la voie CTL aussi appelée selon la terminologie anglo-saxonne coal- to-liquid.

35 Dans un autre mode de réalisation préféré, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est produit à partir de biomasse selon la voie BTL aussi appelée selon la terminologie anglo-saxonne biomass- to-liquid.

Le catalyseur

Conformément à l'invention, le procédé est un procédé d'hydroisomérisation de ladite charge paraffinique produite à partir de ressources renouvelables mettant en œuvre un 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, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine. De préférence, ledit procédé selon l'invention est un procédé d'hydroisomérisation.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est avantageusement de type bifonctionnel, c'est-à-dire qu'il possède une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante.

De préférence, les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux nobles et non nobles du groupe VIII et de préférence 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 et de manière préférée parmi le cobalt, le nickel, le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le platine et le palladium, pris seuls ou en mélange. Dans ce cas, lesdits éléments sont utilisés sous leur forme réduite.

Dans le cas où les éléments du groupe VIII sont choisis parmi les métaux non nobles du groupe VIII, les éléments du groupe VIII sont avantageusement choisis parmi le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange. De préférence, les éléments du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange. Dans le cas où la fonction hydrogénante comprend un élément du groupe VIII et un élément du groupe VIB, les associations de métaux suivants sont préférées: nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, et de manière très préférée: nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux 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.

Dans le cas où ledit catalyseur comprend au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur en métal noble dudit catalyseur est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en poids de manière préférée entre 0,1 et 4% en poids et de manière très préférée entre 0,1 et 2% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Selon un mode préféré, ledit catalyseur peut également comprendre de l'étain en plus dudit ou desdits métal(aux) noble(s), la teneur en étain étant de préférence comprise entre 0,1 et 0,5% en poids par rapport à la masse totale de catalyseur.

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

10% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 1 et 8% en poids d'oxyde et de manière très préférée entre 1,5 et 6% en poids d'oxyde.

Conformément à l'invention, ledit catalyseur comprend un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine. Selon un mode de réalisation préféré, le support du catalyseur
5 utilisé dans le procédé selon l'invention est constitué d'une zéolithe Nu-10 et d'une silice alumine.

La zéolithe Nu-10 est un solide microporeux cristallisé 10 MR monodimensionnel de type structural TON. Le tableau de diffraction de rayons X de la zéolithe Nu-10 ainsi qu'un protocole de synthèse sont décrits dans le brevet EP0077624B1. Ladite zéolithe Nu-10 présente une composition chimique, exprimée en moles, définie par la formule générale suivante : $0,5 \text{ à } 1,5 \text{ R}_2\text{O} : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{au moins } 20 \text{ XO}_2 :$
10 $0 \text{ à } 4000 \text{ H}_2\text{O}$, dans laquelle R représente un cation de monovalent ou $(1/n)$ d'un cation de valence n, Y représente au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le fer, le chrome, le vanadium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le manganèse, le gallium ou le bore, X est l'aluminium et/ou le germanium.

De préférence, la zéolithe Nu-10 est sous forme aluminosilicate, c'est à-dire que l'élément Y est
15 constitué par de l'aluminium, et l'élément X constitué par du silicium.

De préférence, le rapport molaire du nombre d'atomes de silicium sur le nombre d'atomes d'aluminium Si/Al est inférieur à 200, de préférence inférieur à 150, de manière très préférée inférieur à 120.

Ladite zéolithe Nu-10 entrant dans la composition du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est avantageusement au moins en partie, de préférence pratiquement totalement,
20 sous forme acide, c'est-à-dire sous forme acide (H^+).

Pour cela, lorsque le cation R est inorganique, la zéolithe est avantageusement échangée par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium de la zéolithe Nu-10 qui une fois calcinée conduit à la forme acide (H^+) de ladite zéolithe. Cette étape d'échange peut être effectuée à toute étape de la préparation du catalyseur. Lorsque R
25 est une molécule azotée, la forme acide de ladite zéolithe peut être obtenue par calcination; sans mise en œuvre de l'étape d'échange préalable. Cette étape de calcination peut être effectuée à toute étape de la préparation du catalyseur.

Les silice aluminés utilisées en tant que support dudit catalyseur sont des solides non microporeux constitués par la combinaison intime de silice et d'alumine. On peut obtenir des silice aluminés dans le
30 domaine complet de composition entre 0 et 100% d' Al_2O_3 . Au delà de la composition chimique globale, le degré d'association du silicium et de l'aluminium, ainsi que les propriétés texturales du solide dépendent fortement de la méthode de synthèse. Différentes méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour préparer une silice alumine. Les modes de synthèse diffèrent suivant l'état de genèse des réactifs mis en jeu. Les réactifs aluminiques et/ou siliciques peuvent être plus ou moins
35 préformés à savoir que suivant les modes de synthèse le réactif aluminique sera soit une solution de sel métallique qui est un réactif primaire ou un gel qui est un réactif qu'il est possible de qualifier de « préformé ». Un type de silice alumine est synthétisé par imprégnation d'une alumine par un précurseur silicique préformé (gel de silice). Ainsi le cœur de cette silice-alumine est très riche en alumine alors

- que la surface est riche en silice (W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, *Applied catalysis A: general*, 196, 147 (2000)). Un autre type de silice alumine peut être préparé avec une méthode séquencée. Dans ce cas seul le réactif silicique est préformé ("hydrogel de silice") et le réactif aluminique est une solution aqueuse de sel d'aluminium. Plus précisément, la
- 5 méthode séquencée consiste à préparer le réactif silicique préformé puis de faire précipiter le sel d'aluminium au contact de l'hydrogel de silice fraîchement préparé. Un hydrogel de silice peut être préparé par acidification de silicate de sodium avec un acide minéral (acide sulfurique). Un sel d'aluminium dilué est ensuite ajouté à cet hydrogel (P.K. Sinhamahapatra, D.K. Sharma, R.P. Mehrotra, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, 28, 740 (1978)). Un autre type de silice alumine peut être
- 10 obtenu par la méthode de cogélification pour laquelle les précurseurs métalliques sont ajoutés simultanément. Ainsi les réactifs mis en présence sont tous deux des solutions de sels métalliques. La cogélification consiste en la précipitation en une étape, soit la co-précipitation, d'une solution aqueuse de silicium et d'une solution aqueuse d'aluminium dans un domaine de pH où les deux précurseurs précipitent. Toute silice alumine connue de l'homme de l'art convient pour l'invention.
- 15 Selon un mode de réalisation préféré, la silice alumine utilisée en tant que support dudit catalyseur contient une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice, de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50% poids.
- 20 Ladite silice alumine présente les caractéristiques texturales suivantes :
- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
 - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m²/g,
- 25
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g,
 - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins
- 30 une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- De préférence, ladite silice alumine contient :
- une teneur en impuretés cationiques (par exemple Na⁺) inférieure à 0,1% poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids. On entend par
- 35 teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins et alcalino-terreux;
 - une teneur en impuretés anioniques (par exemple SO₄²⁻, Cl⁻) inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut avantageusement contenir un liant.

Ledit liant peut avantageusement être amorphe ou cristallisé. De préférence, ledit liant est avantageusement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et la zircone, pris seuls ou en mélange. On peut choisir également les aluminates. De préférence, ledit liant du support est l'alumine. De manière préférée, ledit liant du support est une matrice contenant de l'alumine sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, telles que par exemple les alumines de type alpha, gamma, éta, delta. Lesdites alumines diffèrent par leur surface spécifique et leur volume poreux. Ledit liant du support se présente de préférence sous la forme de billes, grains ou extrudés.

De préférence, ledit catalyseur comprend de 5 à 98% en poids de liant, de manière très préférée de 10 à 95% en poids et de manière encore préférée de 20 à 95% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Dans le cas où ledit catalyseur contient un liant, le catalyseur comprend une teneur totale en zéolithe Nu-10 et en silice alumine, avantageusement comprise entre 1,5% et 94,5%, de manière préférée entre 10% et 80%, de manière très préférée entre 20% et 70% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur. De manière préférée la teneur en poids de la zéolithe Nu-10 est inférieure à la teneur en poids de la silice alumine.

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention ne contient pas de liant. Dans ce cas, ledit catalyseur comprend avantageusement une teneur totale en zéolithe Nu-10 et en silice alumine d'au moins 50%, de manière préférée d'au moins 57%, de manière très préférée d'au moins 64% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

De manière préférée la teneur en poids de la zéolithe Nu-10 est inférieure à la teneur en poids de la silice alumine.

Selon un mode de réalisation préférée, le support est constitué d'une silice alumine et d'une zéolithe Nu-10.

Selon un autre mode de réalisation préférée, le support est constitué d'une silice alumine, d'une zéolithe Nu-10 et d'un liant.

Le support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine est avantageusement préparé selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier à partir des solides préparés comme décrit plus haut.

La zéolithe Nu-10 peut avantageusement être introduite selon toute méthode connue de l'homme du métier et ce à tout stade de la préparation du support ou du catalyseur.

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

Selon un mode de préparation préféré, la zéolithe Nu-10 peut avantageusement être introduite au cours de la synthèse des précurseurs de la silice alumine. La zéolithe Nu-10 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, la zéolithe Nu-10 peut avantageusement être mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en zéolithe visée sur le support. Cette suspension appelée couramment une barbotine est alors mélangée avec les précurseurs de la silice-alumine à un stade quelconque de sa synthèse comme décrite plus haut.

5 Selon un autre mode de préparation préféré, la zéolithe Nu-10 et la silice alumine peuvent avantageusement être introduites également lors de la mise en forme du support avec éventuellement au moins un liant. La zéolithe Nu-10 et la silice alumine peuvent avantageusement être, sans que cela soit limitatif, sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération.

10 Avantageusement, de la zéolithe Nu-10 et de la silice alumine sous forme de poudres sont mélangées puis le mélange est mis en forme.

La mise en forme peut être réalisée par toute technique connue de l'homme du métier comme par exemple l'extrusion, le pastillage, la mise en forme sous forme de billes au drageoir tournant ou au tambour, la coagulation en goutte, "oil-drop", "oil-up", la dragéification.

15 Les supports ainsi 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 torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues.

Après mise en forme, le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention peut
20 avantageusement être soumis à différents traitements thermiques. Le support peut tout d'abord être soumis à une étape de séchage. Ladite étape de séchage est avantageusement effectuée par toute technique connue de l'homme du métier.

De préférence, le séchage est effectué sous flux d'air. Ledit séchage peut également être avantageusement effectué sous flux de tout gaz oxydant, réducteur ou inerte. De préférence, le
25 séchage est avantageusement effectué entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 60 et 150°C et de manière très préférée entre 80 et 130°C.

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

Ladite étape de calcination est avantageusement réalisée en présence d'oxygène moléculaire, par exemple en effectuant un balayage d'air, à une température avantageusement supérieure à 200°C et
30 inférieure ou égale à 1100°C. Ladite étape de calcination peut avantageusement être effectuée en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou être un four vertical à couches traversées radiales. De préférence, ladite étape de calcination est effectuée entre plus d'une heure à 200°C à moins d'une heure à 1100°C. La calcination peut avantageusement être opérée en présence de vapeur d'eau et/ou en présence d'une vapeur
35 acide ou basique. Par exemple, la calcination peut être réalisée sous pression partielle d'ammoniaque.

Des traitements post-calcination peuvent éventuellement être effectués, de manière à améliorer les propriétés du support, par exemple texturales.

Le support comprenant la zéolithe Nu-10, la silice alumine et éventuellement un liant peut ainsi être éventuellement soumis à un traitement hydrothermal en atmosphère confinée. On entend par traitement hydrothermal en atmosphère confinée un traitement par passage à l'autoclave en présence d'eau à une température supérieure à la température ambiante.

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

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

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

- La fonction hydro-déshydrogénante peut avantageusement être introduite à toute étape de la préparation du catalyseur, de manière très préférée après mise en forme du support constitué par la zéolithe Nu-10, la silice alumine et éventuellement un liant. La mise en forme est avantageusement
- 20 suivie d'une calcination, 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. La fonction
- 25 hydro-déshydrogénante peut 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
- 30 métier. L'imprégnation peut avantageusement être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

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

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

Une méthode préférée selon l'invention consiste à déposer le ou les éléments promoteurs choisis, par
10 exemple le couple bore-silicium, sur le support mis en forme 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 dépose par exemple également du silicium, on
15 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 précurseur calciné.

La source de bore peut avantageusement être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique
20 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 tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de
25 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 exemple être
30 introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

De nombreuses sources de silicium peuvent avantageusement être employées. Ainsi, on peut utiliser
l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de
35 silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut avantageusement être

ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type silicone ou l'acide silicique mis en suspension dans l'eau.

5 Les métaux nobles du groupe VIII du catalyseur de la présente invention peuvent avantageusement être présents en totalité ou partiellement sous forme métallique et/ou oxyde.

10 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 ruthénium. On peut également avantageusement utiliser les complexes cationiques tels que les sels d'ammonium.

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

20 Le catalyseur mis en forme selon l'invention présente avantageusement généralement une résistance à l'écrasement d'au moins 70 N/cm et de manière préférée supérieure ou égale à 100 N/cm.

25 Dans le cas où le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention comprend au moins un métal noble, le métal noble contenu dans ledit catalyseur doit être réduit. La réduction du métal est avantageusement réalisée par le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. 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 m³ hydrogène par m³ catalyseur et la pression totale maintenue constante à 0,1 MPa. Toute méthode de réduction ex-situ peut avantageusement être envisagée.

30 Dans le cas où le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, les métaux sont de préférence utilisés sous leur forme sulfurée. La sulfuration du catalyseur peut être effectuée in situ ou ex situ par toute méthode connue de l'homme du métier.

35

Procédé d'hydroisomérisation

La charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370°C et produite à partir de la synthèse Fischer-Tropsch est mise en contact, en présence d'hydrogène avec ledit catalyseur, à

des températures et des pressions opératoires permettant avantageusement de réaliser une conversion et de préférence une hydroisomérisation permettant d'atteindre les propriétés à froid visées.

5 Conformément à l'invention, ledit procédé est effectué à une température comprise entre 150 et 400°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 7 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.

10 De préférence, ledit procédé est effectué à une température comprise entre 180°C et 400°C, et de manière très préférée, entre 200 et 380°C, à une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa, de préférence entre 0,1 et 4 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière préférée, entre 0,5 et 5 h⁻¹, et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 100 et 1500 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge et de préférence entre 150 et 1500 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge.

15 De préférence, l'effluent issu du procédé d'hydroisomérisation selon l'invention est soumis au moins en partie, et de préférence en totalité, à une ou plusieurs séparations. Le but de cette étape est de séparer les gaz du liquide, et notamment, de récupérer les gaz riches en hydrogène pouvant contenir également des légers tels que la coupe C₁ – C₄ et au moins une base gazole et/ou une base kérosène et de préférence une base kérosène.

20 **Exemples**

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur d'hydroisomérisation C1 (non conforme) Pt-SiAl.

Le catalyseur C1 est un catalyseur contenant un métal noble, le platine, et une silice alumine. Il s'agit d'une silice alumine commerciale sous forme d'extrudés, fournie par la société AXENS. Cette silice alumine contient 35% en poids de silice selon les résultats obtenus par Fluorescence X. Ladite silice alumine présente les caractéristiques suivantes :

- 25 - une surface spécifique BET comprise de 225 m²/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, de 0,4 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å de 0,02 ml/g,
- 30 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å de 0,01 ml/g,
- diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, de 72 Å,
- une teneur en sodium mesurée par absorption atomique inférieure à 0,025% poids.

35 Les extrudés de silice alumine sont tout d'abord broyés puis tamisés afin de récupérer une poudre de granulométrie comprise entre 355 et 500 microns. Le dépôt de platine sur la poudre s'effectue ensuite par imprégnation à sec par une solution aqueuse du complexe de Keller Pt(NH₃)₄Cl₂. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, la poudre est imprégnée à sec par la solution aqueuse de Pt(NH₃)₄Cl₂, laissée à maturer en maturateur durant typiquement 24 heures à température ambiante puis calcinée

en lit traversé sous débit d'air sec (fixé à 2 normaux litres par heure et par gramme de solide) à des paliers successifs de température de 150°C (durant une heure), 250°C (durant une heure), 350°C (durant une heure) et enfin 520°C (durant deux heures). La teneur pondérale en platine mesurée par FX sur le catalyseur fini après calcination est de 0,1% en poids.

5

Exemple 2 : Préparation du catalyseur d'hydroisomérisation C2 (non conforme) Pt-Nu-10.

Le catalyseur C2 est un catalyseur contenant un métal noble, le platine, et une zéolithe Nu-10. La zéolithe Nu-10 est synthétisée selon le protocole décrit dans l'exemple 1 du brevet EP0077624B1 en partant d'un mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante:

10 60 SiO_2 ; $0,8 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $8,7 \text{ K}_2\text{O}$; 18 DAH ; $2470 \text{ H}_2\text{O}$

dans laquelle DAH correspond au 1,6 diamino hexane.

La zéolithe brute de synthèse est alors soumise à une calcination en couche mince en four à moufle à 200°C durant deux heures (rampe de montée en température de 2°C/min) puis à 550°C durant douze heures (rampe de montée en température de 1°C/min). Pour obtenir la zéolithe sous sa forme ammonium, la zéolithe calcinée est ensuite échangée avec une solution aqueuse de nitrate

15

d'ammonium 10 M (10 ml de solution par gramme de solide) sous agitation et sous reflux pendant 4 heures. Le solide est ensuite rincé à l'eau distillée et récupéré par centrifugation et séché en couche mince en étuve durant une nuit. L'opération d'échange, rinçage et séchage est effectuée trois fois. Pour obtenir la zéolithe sous sa forme acide (H^+), la poudre est ensuite calcinée en lit traversé sous

20

débit d'air sec (fixé à 2 normaux litres par heure et par gramme de solide) à des paliers successifs de température de 150°C (durant une heure), 250°C (durant une heure), 350°C (durant une heure) et enfin 550°C (durant quatre heures). La zéolithe obtenue présente un rapport atomique Si/Al (déterminé par Fluorescence X) de 31 et une teneur en potassium mesurée par absorption atomique de 0,042% en poids.

25

Le dépôt de platine sur la poudre s'effectue ensuite par imprégnation à sec par une solution aqueuse du complexe de Keller $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, la zéolithe est imprégnée à sec par la solution aqueuse de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, laissée à maturer en maturateur durant typiquement 24 heures à température ambiante puis calcinée en lit traversé sous débit d'air sec (fixé à

30

2 normaux litres par heure et par gramme de solide) à des paliers successifs de température de

150°C (durant une heure), 250°C (durant une heure), 350°C (durant une heure) et enfin 520°C (durant deux heures). La teneur pondérale en platine mesurée par FX sur le catalyseur après calcination est de 0,4% en poids.

35

Exemple 3 : Préparation du catalyseur d'hydroisomérisation C3 (conforme) Pt-Nu-10/SiAl.

Le catalyseur C3 est un catalyseur contenant un métal noble, le platine, la zéolithe Nu-10 et la silice alumine. Ce catalyseur est préparé par mélange en broyeur à boules du catalyseur C1 et du catalyseur C2. Après mélange en broyeur à boules le mélange obtenu est mis en forme par pastillage sur presse hydraulique puis broyage et tamisage des pastilles obtenues afin de récupérer une poudre de granulométrie comprise entre 355 et 500 microns. Les quantités de catalyseur C1 et de catalyseur C2 ont été ajustées de manière à obtenir un catalyseur C3 de composition globale : 0,12% poids Pt / 5,97% poids Nu-10 / 93,90% poids silice alumine.

Exemple 4 : Hydroisomérisation du n-hexadécane.

10 Une charge paraffinique synthétique composée de 80% en poids de n-heptane (Carlo Erba, 99% poids) et de 20% en poids de n-hexadécane (Haltermann, 99% poids) est hydroisomérisé sur les différents catalyseurs d'hydroisomérisation en lit traversé dans une unité de test à haut débit, selon le protocole décrit dans la littérature (F. Marques Mota et coll., Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem, 2012, 57(1), 145). Il a été vérifié que le solvant n-heptane n'est pas converti dans les conditions opératoires du test avec les catalyseurs C1, C2 et C3. Le n-hexadécane présente une température d'ébullition égale à 287 °C. L'effluent hydrocarboné hydroisomérisé est analysé par un système de chromatographie en ligne installé sur l'unité. Les performances catalytiques des catalyseurs sont évaluées à partir des résultats de chromatographie. Avant test catalytique, chaque catalyseur subit une étape de réduction sous débit d'hydrogène dans les conditions opératoires suivantes:

- pression totale : 0,1 MPa,
- débit d'hydrogène: 2000 normaux litres par heure et par litre de catalyseur,
- montée de température ambiante à 450 °C à 5 °C/minute,
- palier d'une heure à 450 °C.

25 Après l'étape de réduction, la pression et la température sont ajustées aux valeurs souhaitées et la charge est injectée. Les conditions opératoires pour la réaction d'hydroisomérisation du n-hexadécane sont les suivantes:

- pression totale: 0,5 MPa,
- VVH (volume de charge / volume de catalyseur / heure): 11 h⁻¹,
- 30 - rapport hydrogène / charge: 1800 normaux litres / litre,
- température: variable.

Pour chaque catalyseur, différentes températures de test sont mises en œuvre afin de faire varier le niveau de conversion du n-hexadécane. Pour le catalyseur C1, la température est ainsi variée entre 210 et 370 °C, pour le catalyseur C2 la température est variée entre 220 et 310 °C et pour le catalyseur C3 la température est variée entre 240 et 340 °C. La figure 1 reporte l'évolution de la température en fonction de la conversion pour les trois catalyseurs. Comme attendu le catalyseur C3 présente une activité intermédiaire entre celle du catalyseur C1 et celle du catalyseur C2.

La figure 2 reporte l'évolution du rendement global en isomérisation (isomères monobranchés et multibranchés du n-hexadécane) en fonction de la conversion du n-hexadécane pour les trois catalyseurs. Comme attendu, le catalyseur C2 à base de zéolithe Nu-10 permet d'obtenir des rendements en isomérisation plus importants que le catalyseur C1 à base de silice alumine pour des conversions supérieures à 70%. De manière surprenante le catalyseur C3 à base de zéolithe Nu-10 et de silice alumine ne présente pas un comportement intermédiaire entre les catalyseurs C1 et C2 mais permet l'obtention de rendements en isomérisation comparables à ceux observés avec le catalyseur C2.

La figure 3 reporte l'évolution du rendement en isomères multibranchés en fonction de la conversion du n-hexadécane pour les trois catalyseurs. Sur la gamme de conversion étudiée, le catalyseur C1 à base de silice alumine permet d'obtenir des rendements en isomères multibranchés supérieurs au catalyseur C2 à base de zéolithe Nu-10. De manière surprenante le catalyseur C3 ne présente pas un comportement intermédiaire entre C1 et C2 mais permet d'obtenir les rendements en isomères multibranchés les plus élevés pour des conversions supérieures à 90%.

Ainsi, le catalyseur C3 permet d'une part d'obtenir des rendements en isomérisation comparables à ceux obtenus sur le catalyseur C2 et supérieurs à ceux obtenus avec le catalyseur C1 pour des conversions supérieures à 70% et d'autre part d'obtenir les rendements en isomères multibranchés les plus élevés pour des conversions supérieures à 90%. Le tableau 1 reporte ainsi les performances des catalyseurs C1, C2 et C3 pour les rendements maxima en isomérisation globale (Rendement_{max} *iso*-C₁₆ dans le tableau 1) obtenus sur chacun des catalyseurs.

Comparativement à C1, C3 permet d'obtenir un rendement global en isomérisation maximal plus élevé de 10 points.

Comparativement à C2, pour un même rendement global en isomérisation maximal de 77%, C3 permet l'obtention d'un rendement en isomères multibranchés plus élevé de 20 points (Rendement *iso*-C₁₆ multibranchés dans le tableau 1) .

Par ailleurs, l'utilisation du catalyseur selon l'invention C3 permet l'obtention d'un rendement en craquage plus faible (Rendement en craquage dans le tableau 1) que les catalyseurs C1 et C2 ce qui permet de limiter la production de produits craqués légers.

Tableau 1: performances des catalyseurs C1, C2 et C3 pour les rendements maxima en isomérisation globale obtenus sur chacun des catalyseurs.

Catalyseur	C1	C2	C3
Rendement _{max} <i>iso</i> -C ₁₆ (%)	67	77	77
Rendement <i>iso</i> -C ₁₆ monobranchés (%)	24	58	38
Rendement <i>iso</i> -C ₁₆ multibranchés (%)	43	19	39
Rendement en craquage (%)	17	14	11

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydroisomérisation d'une charge paraffinique bouillant à une température comprise entre 150 et 370 °C, ladite charge paraffinique étant produite par synthèse Fischer-Tropsch, ledit procédé
5 d'hydroisomérisation mettant en œuvre un 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, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Nu-10 et au moins une silice alumine, ledit procédé d'hydroisomérisation étant effectué à une
10 température comprise entre 150 et 400 °C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 7 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 70 et 2000 Nm³/m³ de charge.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge paraffinique est obtenue par au moins
15 un fractionnement et une étape d'élimination de l'eau de l'effluent directement obtenu en sortie de la synthèse Fischer-Tropsch.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ladite charge paraffinique n'est pas issue de l'hydrocraquage d'une fraction de l'effluent directement obtenu en sortie de la synthèse Fischer
20 Tropsch bouillant à plus de 370 °C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ladite charge paraffinique est constituée par des hydrocarbures présentant un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 22.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les éléments du groupe VIII sont choisis parmi le cobalt, le nickel, le platine et le palladium, pris seul ou en mélange.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la teneur en métal noble dudit catalyseur est comprise entre 0,01 et 5% en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
30
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel les éléments du groupe VIB sont choisis parmi le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 et 7 dans lequel la teneur en métal du groupe VIB est
35 comprise entre 5 et 40% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur, et la teneur en métal non noble du groupe VIII est comprise entre 0,5 et 10% en poids d'oxyde par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la silice alumine utilisée dans le support dudit catalyseur contient une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice, et présente les caractéristiques texturales suivantes :
- 5 - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 550 m²/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre
- 10 supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- 15
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ledit catalyseur contient un liant, ledit liant étant choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et la zircone, pris seuls ou en mélange.
- 20
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit procédé est effectué à une température comprise entre 180°C et 400°C, à une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,2 et 7 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 100 et 1500 normaux m³
- 25 d'hydrogène par m³ de charge.

1/3

Figure 1

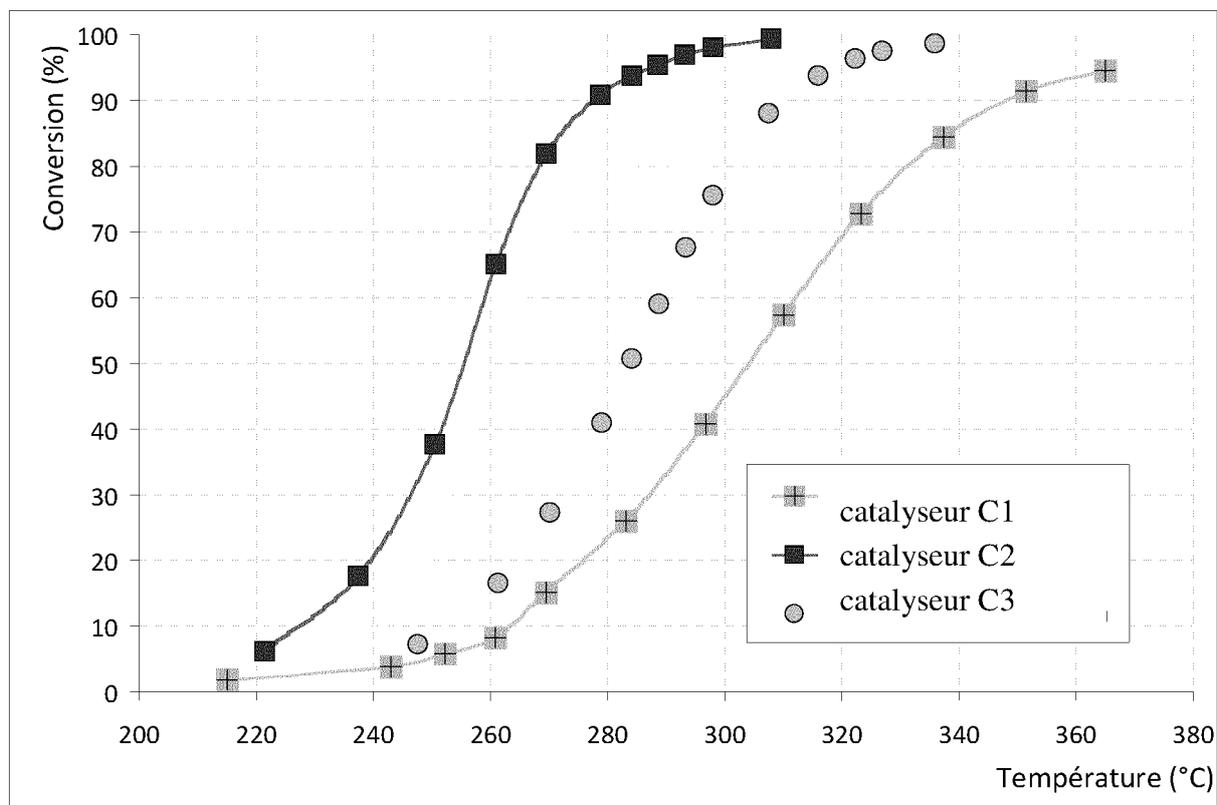


Figure 1: évolution de la conversion en n-hexadécane en fonction de la température pour les catalyseurs C1, C2 et C3.

Figure 2

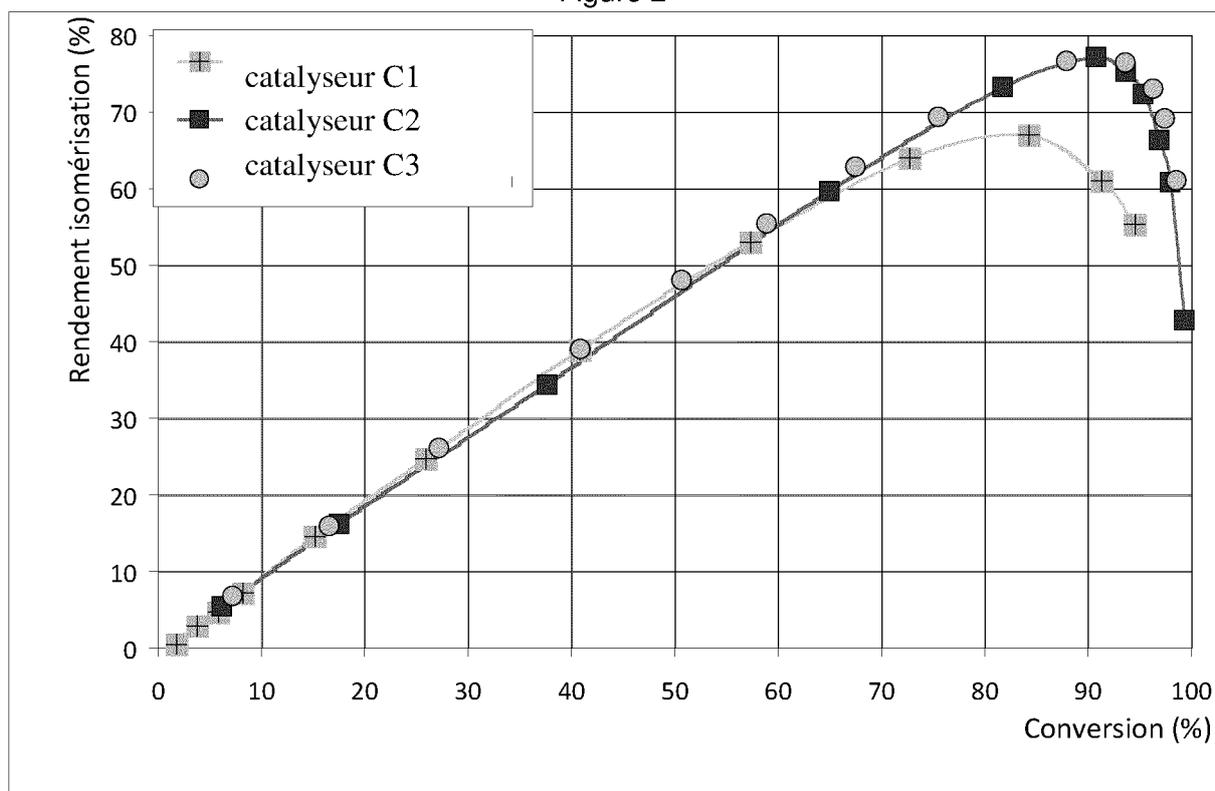


Figure 2: évolution du rendement global en isomérisation en fonction de la conversion en n-hexadécane pour les catalyseurs C1, C2 et C3.

Figure 3

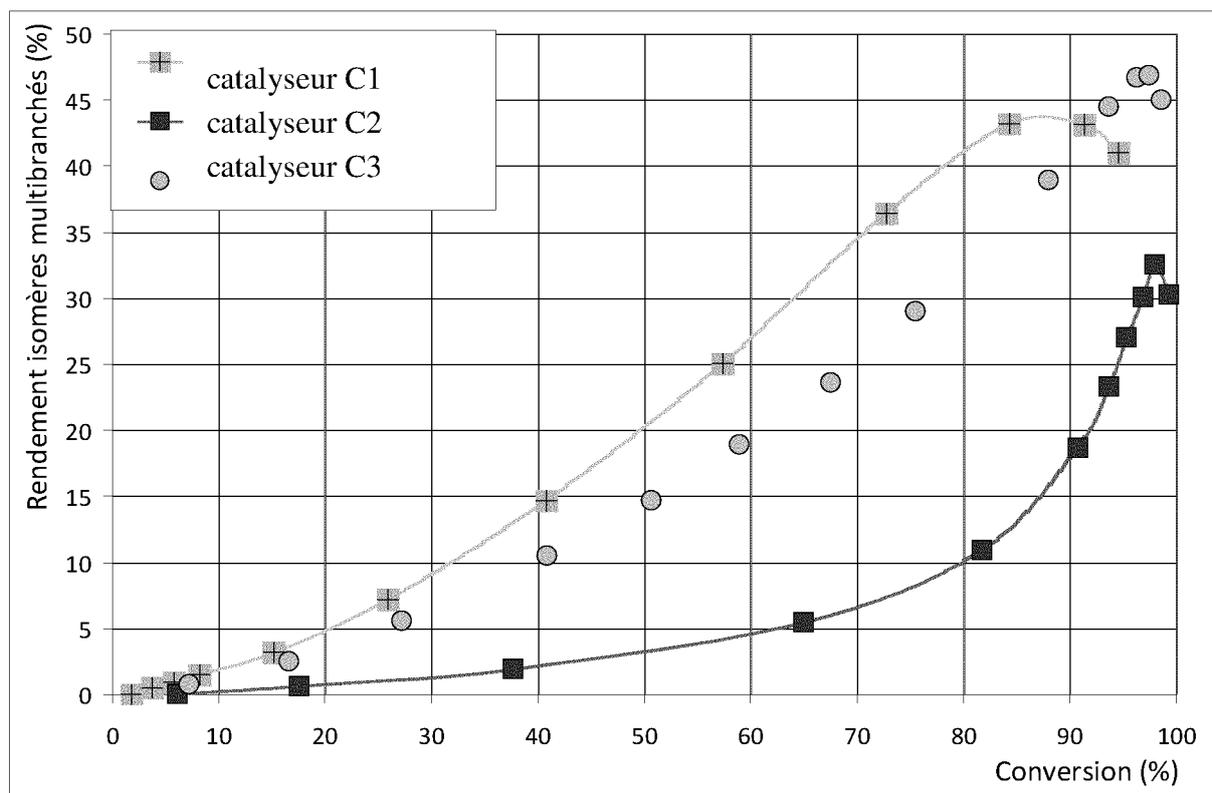


Figure 3: évolution du rendement en isomères multibranchés en fonction de la conversion en n-hexadécane pour les catalyseurs C1, C2 et C3.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 779254
FR 1352525

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	FR 2 778 582 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 19 novembre 1999 (1999-11-19) * page 3, ligne 26 - page 4, ligne 27 * * page 5, ligne 29 - page 9, ligne 30 * * page 16, ligne 28 - ligne 31 * * exemples 1-3 * * revendications *	1-11	C07C5/13 C07C9/22
X	FR 2 738 243 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 7 mars 1997 (1997-03-07) * page 3, ligne 1 - page 9, ligne 25 * * revendications *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C B01J C10G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		10 décembre 2013	Patteux, Claudine
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1352525 FA 779254**

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 **10-12-2013**

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
FR 2778582	A1	19-11-1999	BR	9901875 A	09-05-2000
			DE	69915535 D1	22-04-2004
			DE	69915535 T2	05-08-2004
			EP	0962251 A1	08-12-1999
			FR	2778582 A1	19-11-1999
			US	6235960 B1	22-05-2001

FR 2738243	A1	07-03-1997	FR	2738243 A1	07-03-1997
			ZA	9607547 A	20-05-1997
