



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 35/10, 21/12, 23/40	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/26819 (43) Date de publication internationale: 12 octobre 1995 (12.10.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00352 (22) Date de dépôt international: 22 mars 1995 (22.03.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/03866 1er avril 1994 (01.04.94) FR 94/03867 1er avril 1994 (01.04.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MIGNARD, Samuel [FR/FR]; 22, avenue Guy-de-Maupassant, F-78400 Chatou (FR). MARCHAL, Nathalie [FR/FR]; 62, rue Gay-Lussac, F-75005 Paris (FR). KASZTELAN, Slavik [FR/FR]; 57, rue Cramail, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). BIGEARD, Pierre-Henri [FR/FR]; Lotissement La Cerisaie, Chemin de Charavelle, F-38200 Vienne (FR). BILLON, Alain [FR/FR]; 48, boulevard des Etats-Unis, F-78110 Le Vésinet (FR). (74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).	(81) Etats désignés: CN, JP, KR, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: NOBLE METAL- AND SILICA/ALUMINA-BASED CATALYST AND METHOD FOR THE HYDROISOMERISATION PROCESSING OF HEAVY FEEDSTOCKS		
(54) Titre: CATALYSEUR A BASE DE METAL NOBLE ET SILICE-ALUMINE ET PROCEDE DE TRAITEMENT AVEC HYDROISOMERISATION DE CHARGES LOURDES		
(57) Abstract <p>A catalyst for converting hydrocarbon feedstocks, essentially consisting of 0.05-10 wt % of a noble metal and a silica (5-70 %)/alumina carrier having a specific surface area of 100-500 m²/g. The catalyst has an average pore diameter of 1-12 nm, the pore volume of pores with a diameter equal to the average diameter ± 3 nm is greater than 40 % of the overall pore volume, the dispersion of the noble metal is of 20-100 % and the noble metal distribution coefficient is higher than 0.1. A method using said catalyst for the hydroisomerisation processing of feedstocks having boiling points higher than 350 °C is also provided. The method is performed at 200-450 °C at a pressure of 2-25 MPa and with an hourly space velocity of 0.1-10 h⁻¹ and a hydrogen/feedstock volume rate of 100-2000.</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention concerne un catalyseur pour la conversion de charges hydrocarbonées. Le catalyseur est essentiellement constitué de 0,05 % à 10 % poids de métal noble et d'un support silice (5-70 %)/alumine ayant une surface spécifique de 100-500 m²/g. Le catalyseur présente un diamètre moyen de pores de 1-12 nm, le volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen ± 3 nm est supérieur à 40 % du volume poreux total, la dispersion du métal noble est de 20-100 % et le coefficient de répartition du métal noble supérieur à 0,1. L'invention concerne également un procédé de traitement avec hydroisomérisation de charges à points d'ébullition supérieurs à 350 °C, avec ledit catalyseur. Le procédé opère entre 200 et 450 °C sous 2-25 MPa avec une VVH de 0,1-10 h⁻¹ et un taux volumique hydrogène/charge de 100-2000.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

CATALYSEUR A BASE DE METAL NOBLE ET SILICE-ALUMINE ET PROCEDE DE
TRAITEMENT AVEC HYDROISOMERISATION DE CHARGES LOURDES.

La présente invention concerne un catalyseur utilisé dans les procédés
5 d'hydroconversion de charges qui ont des teneurs réduites en métaux.

La présente invention concerne également un procédé d'hydroconversion
avec hydroisomérisation de charges dont les points d'ébullition sont
essentiellement compris au-delà de 350°C et qui ont des teneurs réduites en
10 métaux.

Il est particulièrement avantageux pour le traitement avec
hydroisomérisation de charges (telles que les résidus d'hydrocracking)
pour obtenir des produits de très haute valeur ajoutée tels que kérosène,
15 gas-oils et huiles de base.

Divers catalyseurs peuvent être utilisés pour réaliser la réaction
d'hydroisomérisation. Par exemple, le brevet américain US-4,929,795 décrit
l'utilisation d'un catalyseur composé de 0,6% poids de platine déposé sur
20 une alumine halogénée contenant 7,2% poids de fluor pour obtenir des
huiles de base à partir de paraffines. La demanderesse a cherché un
catalyseur sans halogène utilisable dans un procédé plus simple car le
catalyseur ainsi décrit nécessite une injection en continu de composé
fluoré dans l'unité catalytique.

25 Le brevet américain US-4,428,819 décrit lui un catalyseur contenant une
zéolithe utilisé pour réaliser la réaction d'isomérisation d'un mélange de
paraffines issues du pétrole et mélangée à une huile de base obtenue par
déparaffinage catalytique dans le but d'en améliorer le point de trouble.
30 Enfin, le brevet américain US-4,547,283 décrit un catalyseur
d'hydroisomérisation de paraffines issues du pétrole contenant au moins
un métal actif du groupe 2a, 3a, 4a et/ou 4b du tableau périodique des
éléments et dont le support est de préférence une silice.

La demanderesse a cherché un catalyseur plus simple de mise en oeuvre en évitant l'utilisation de la zéolithe ou l'addition d'éléments supplémentaires lors de la fabrication du catalyseur.

- 5 Tous les catalyseurs utilisés actuellement en hydroconversion 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 m².g⁻¹ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines
10 phosphorées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices-alumines amorphes et les silice-alumines. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une
15 association d'au moins un métal du groupe VI tels que chrome, molybdène et 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.
20 Une fonction acide faible et une fonction 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
25 hydrogénante forte afin d'obtenir un catalyseur très actif mais également très sélectif envers l'isomérisation. Il est donc possible, en choisissant judicieusement chacune des fonctions d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

30 Les travaux de recherche effectués par la demanderesse sur de nombreuses silice-alumines l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, l'utilisation d'un catalyseur comprenant une silice-alumine particulière permet d'obtenir des catalyseurs très actifs mais aussi très sélectifs dans certaines réactions telles que l'isomérisation de charges
35 telles que définies ci-après.

Plus précisément, selon l'invention, le catalyseur est essentiellement constitué de 0,05-10% en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support amorphe de silice-alumine qui contient 5-70% en poids de silice et présente une surface spécifique BET de 100-500m²/g et le catalyseur présente :

- * un diamètre moyen des pores compris entre 1-12nm,
- * un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3nm est supérieur à 40% du volume poreux total
- * une dispersion du métal noble comprise entre 20-100%.
- * un coefficient de répartition du métal noble supérieur à 0,1.

Ces caractéristiques sont plus en détail :

10 Teneur en silice : le support utilisé pour l'élaboration du catalyseur décrit dans le cadre de ce brevet est composé de silice SiO₂ et d'alumine Al₂O₃. La teneur en silice, exprimée en pourcentage poids, est comprise entre 5 et 70 et de manière préférée entre 20 et 60% et de manière encore plus préférée entre 22 et 45. Cette teneur est parfaitement mesurée à l'aide de la
15 fluorescence X. Elle est constante dans tout le catalyseur c'est-à-dire que la concentration en silice n'est pas plus forte à la surface du catalyseur par exemple, le catalyseur est homogène en silice.

Nature du métal noble : pour ce type particulier de réaction, la fonction
20 métallique est apportée par un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments et plus particulièrement le platine.

Teneur en métal noble : la teneur en métal noble, exprimée en % poids de
25 métal par rapport au catalyseur, est comprise entre 0,05 à 10 et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 5.

Dispersion du métal noble : la dispersion, représentant la fraction de métal accessible au réactif par rapport à la quantité totale de métal du catalyseur,

peut être mesurée, par exemple, par titrage H_2/O_2 . Le métal est préalablement réduit c'est-à-dire qu'il subit un traitement sous flux d'hydrogène à haute température dans des conditions telles que tous les atomes de platine accessibles à l'hydrogène soient transformés sous forme métallique. Ensuite, un flux d'oxygène est envoyé dans des conditions opératoires adéquates pour que tous les atomes de platine réduits accessibles à l'oxygène soient oxydés sous forme PtO_2 . En calculant la différence entre la quantité d'oxygène introduit et la quantité d'oxygène sortante, on accède à la quantité d'oxygène consommée; ainsi, on peut alors déduire de cette dernière valeur la quantité de platine accessible à l'oxygène. La dispersion est alors égale au rapport quantité de platine accessible à l'oxygène sur quantité totale de platine du catalyseur. Dans notre cas, la dispersion est comprise entre 20% et 100% et de préférence entre 30% et 100%.

Répartition du métal noble : la répartition du métal noble représente la distribution du métal à l'intérieur du grain de catalyseur, le métal pouvant être bien ou mal dispersé. Ainsi, il est possible d'obtenir le platine mal réparti (par exemple détecté dans une couronne dont l'épaisseur est nettement inférieure au rayon du grain) mais bien dispersé c'est-à-dire que tous les atomes de platine, situés en couronne, seront accessibles aux réactifs. Dans notre cas, la répartition du platine est bonne c'est-à-dire que le profil du platine, mesuré d'après la méthode de la microsonde de Castaing, présente un coefficient de répartition supérieur à 0,1 et de préférence supérieur à 0,2.

Surface BET : la surface BET du support est comprise entre $100m^2/g$ et $500m^2/g$ et de préférence comprise entre $250m^2/g$ et $450m^2/g$ et de manière encore plus préférée entre $310m^2/g$ et $450m^2/g$.

Diamètre moyen des pores : le diamètre moyen des pores du catalyseur est mesuré à partir du profil de répartition poreuse obtenu à l'aide d'un porosimètre au mercure. Le diamètre moyen des pores est défini comme étant le diamètre correspondant à l'annulation de la courbe dérivée obtenue à partir de la courbe de porosité au mercure. Le diamètre moyen des pores, ainsi défini, est compris entre 1nm ($1 \cdot 10^{-9}$ mètre) et 12nm

($12 \cdot 10^{-9}$ mètre) et de préférence compris entre 2,5nm ($2,5 \cdot 10^{-9}$ mètre) et 11nm ($11 \cdot 10^{-9}$ mètre) et de manière encore plus préférée entre 4nm ($4 \cdot 10^{-9}$ mètre) et 10,5nm ($10,5 \cdot 10^{-9}$ mètre), et de façon avantageuse entre 3 et 9 nm.

5

Répartition poreuse : le catalyseur dont il est question dans ce brevet a une répartition poreuse telle que le volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3nm (soit le diamètre moyen \pm 3nm) est supérieur à 40% du volume poreux total et de manière préférée compris entre 50% et 90% du volume poreux total et plus avantageusement encore entre 50% et 80% du volume poreux total et mieux entre 50% et 70% du volume poreux total. Le catalyseur présente donc une répartition poreuse uniforme, de type monomodal plutôt que bimodal.

15

Volume poreux global du support : il est généralement inférieur à 1,0ml/g et de préférence compris entre 0,3 et 0,9ml/g et encore plus avantageusement inférieur à 0,85ml/g. D'une façon générale, le support présente un volume poreux global de plus de 0,55 ml/g et mieux d'au moins 0,6 ml/g.

20

La préparation et la mise en forme de la silice-alumine est faite par des méthodes usuelles bien connues de l'homme de l'art. De façon avantageuse, préalablement à l'imprégnation du métal, le support pourra subir une calcination comme par exemple un traitement thermique à 300-750°C (600°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré) sous 2-30% volume de vapeur d'eau (7,5% préféré).

25

Le sel de métal est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction, le catalyseur pourra subir une calcination comme par exemple

35

un traitement sous air sec à 300-750°C (520°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré).

Avant utilisation dans la réaction de conversion, le métal contenu dans le catalyseur doit être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la
5 réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25MPa. 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
10 réduction, le débit d'hydrogène est de 1000lhydrogène/lcatalyseur. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Le catalyseur tel qu'il est décrit est actif par exemple pour l'hydroisomérisation des charges telles que décrites ci-après afin
15 d'obtenir une quantité importante de produits résultants de l'hydroisomérisation des molécules présentes dans la charge de départ. En particulier, il est intéressant d'obtenir des produits pouvant ensuite être utilisés comme composants de produits de lubrification.

20 Toutes les charges propres peuvent être traitées comme par exemple les distillats sous vide, résidu sous vide, résidu atmosphérique ou les produits paraffiniques issus du déparaffinage d'une charge pétrolière et par exemple lorsque la charge est un résidu sous vide désasphalté. Ces charges contiennent des molécules avec au moins environ 10 atomes de carbone.
25 Elles peuvent contenir des fragments paraffiniques ou être des molécules entièrement paraffiniques, et la teneur en atomes de carbone aromatiques est d'au plus 20% en poids de la totalité des atomes de carbone de la charge. Nous entendons par charge propre les charges dont la teneur en soufre est inférieure à 1000ppm poids et de préférence inférieure à 500 ppm poids et
30 de façon encore plus préférée inférieure à 300ppm poids et la teneur en azote inférieure à 200ppm poids et de préférence inférieure à 100ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 50ppm poids. La teneur en métaux de la charge tels que nickel et vanadium est extrêmement réduite c'est-à-dire inférieure à 50ppm poids et de manière
35 plus avantageuse inférieure à 10ppm poids.

De préférence, sont traitées en hydroisomérisation des charges lourdes telles que les résidus d'hydrocracking, c'est-à-dire qui présentent des points d'ébullition essentiellement supérieurs à 350°C. Ces charges
5 contiennent des molécules avec au moins environ 20 atomes de carbone ayant des fragments paraffiniques ou étant des molécules entièrement paraffiniques. L'hydroisomérisation concerne essentiellement des paraffines, et essentiellement les n-paraffines et conduit alors à des produits isoparaffiniques.

10

Les conditions opératoires utilisées pour cette réaction d'hydroisomérisation sont une température de 200°C à 450°C et préférentiellement de 250°C à 430°C et avantageusement supérieure à 340°C, une pression partielle d'hydrogène de 2MPa à 25MPa et
15 préférentiellement comprise entre 3MPa et 20MPa, une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ et préférentiellement comprise entre 0,2 et 2 h⁻¹ et un taux d'hydrogène compris entre 100 et 2000 litre d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 litre d'hydrogène par litre de charge.

20

L'utilisation de ce catalyseur n'est pas limitée à l'hydroisomérisation, mais de façon plus générale, il convient pour la conversion des hydrocarbures, utilisé dans les conditions nécessaires pour obtenir ladite conversion
recherchée.

25

EXEMPLE

L'exemple présenté ci-après illustre les caractéristiques de l'invention sans toutefois en limiter la portée.

30

Préparation du catalyseur :

Le support est une silice-alumine utilisée sous forme d'extrudés. Elle contient 29,1% poids de silice SiO₂ et 70,9% poids d'alumine Al₂O₃. La silice-
35 alumine, avant ajout du métal noble, présente une surface de 389m²/g et

un diamètre moyen des pores de 6,6nm. Le volume poreux total du support est de 0.76 ml/g.

5 Le catalyseur correspondant est obtenu après imprégnation du métal noble sur le support. Le sel de platine $Pt(NH_3)_4Cl_2$ est dissous dans un volume de solution correspondant au volume poreux total à imprégner. Le solide est ensuite calciné pendant 2 heures sous air sec à 520°C. La teneur en platine est de 0,60%poids. La dispersion du Pt est égale à 60% et sa répartition est uniforme dans le grain. Mesurés sur le catalyseur, le
10 volume poreux est égal à 0,75 ml/g, la surface BET égale à $332m^2/g$ et le diamètre moyen des pores de 6,5nm et le volume poreux correspondant au pores dont le diamètre est compris entre 3,5nm et 9,5nm est de 0,46 ml/g soit 59% du volume poreux total.

15 La répartition poreuse de ce catalyseur est la suivante :

	pores de diamètre <6 nm	volume poreux = 0,16 ml/g soit 21% du total.
	6-15 nm	0,36 ml/g soit 48%.
	15-60 nm	0,06 ml/g soit 8%.
20	>60 nm	0,17 ml/g soit 23%.

Caractéristiques de la charge :

25 Dans le tableau ci-dessous, nous avons reporté les caractéristiques physico-chimiques de la charge utilisée pour la réaction d'hydroisomérisation. C'est un résidu d'hydrocraquage issu d'une coupe distillée sous vide.

d154	0.859
Soufre (wt%)	0.0012
azote (ppm pds)	1.8
point d'écoulement	+30°C
PI	104
5%	327
10%	385
50%	452
90%	519
95%	536
PF	573

Obtention de l'huile de base après réaction :

- 5 Le catalyseur dont la préparation vient d'être décrite a été utilisé pour la préparation d'huile de base par l'hydroisomérisation de la charge décrite.

La réaction a eu lieu à 355°C, sous une pression totale de 12MPa, une vitesse volumique horaire de $1h^{-1}$ et un débit d'hydrogène de 1000lhydrogène/lcharge. Dans ces conditions opératoires, la conversion nette en 400- est de 55% poids et le rendement en huile de base est de 85% poids. L'huile récupérée a un VI égal à 135.

15 Dans le tableau suivant, nous avons comparé les caractéristiques de l'huile après hydroisomérisation à celles de l'huile extraite du résidu d'hydrocraquage par la méthode classique d'extraction au solvant (MEK/Tol). On remarque que ces deux huiles sont très proches au niveau densité et viscosité. Par contre, les VI, point d'écoulement et surtout rendement huile/résidu sont meilleurs dans le cas du produit
20 hydroisomérisé.

	déparaffinage par solvant	Hidroisomé-- risation
d15/4	0.842	0.840
$\nu(100^{\circ}\text{C})$ (m^2/s)	5.0×10^{-6}	4.9×10^{-6}
VI	125	135
Point d'écoulement ($^{\circ}\text{C}$)	-15	-18
Rendement huile/résidu (%poids)	78	88.5

REVENDEICATIONS

- 1- Catalyseur essentiellement constitué de 0,05-10% en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un support amorphe de silice-alumine, ledit catalyseur ne contenant ni zéolite ni halogène, et montrant une teneur constante en silice, caractérisé en ce que ledit support contient 5-70% en poids de silice et présente une surface spécifique BET de 100-500m²/g et que le catalyseur présente :
- 5
- 10 * un diamètre moyen des pores compris entre 1-12nm,
 - * un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen diminué de 3nm et le diamètre moyen augmenté de 3nm supérieur à 40% du volume poreux total,
 - 15 * une dispersion du métal noble comprise entre 20-100%,
 - * un coefficient de répartition du métal noble supérieur à 0.1.
- 20 2- Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le volume poreux global du support est inférieur à 1,0ml/g.
- 3- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support présente un volume poreux global d'au moins 0,3ml/g et inférieur à 0,9ml/g.
- 25
- 4- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support présente un volume poreux global inférieur à 0,85 ml/g.
- 30
- 5- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un diamètre moyen des pores compris entre 2,5 et 11nm.

- 6- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un diamètre moyen des pores compris entre 4 et 10,5nm.
- 5 7- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen diminué de 3nm et le diamètre moyen augmenté de 3nm est compris entre 50 et 90% du volume poreux total.
- 10 8- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen diminué de 3nm et le diamètre moyen augmenté de 3nm est compris entre 50 et 80% du volume poreux total.
- 15 9- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen diminué de 3nm et le diamètre moyen augmenté de 3nm est compris entre 50 et 70% du volume poreux total.
- 20 10- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support contient 20-60% en poids de silice.
- 11- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support contient 22-45% en poids de silice.
- 25 12- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support présente une surface BET comprise entre 250 et 450 m²/g.
- 30 13- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support présente une surface BET comprise entre 310 et 450 m²/g.
- 14- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal noble est le platine.
- 35

15. Procédé de traitement avec hydroisomérisation de coupes pétrolières lourdes hydrocarbonées à points d'ébullition essentiellement supérieurs à 350°C, dont la teneur en azote inférieure à 200 ppm poids et la
- 5 teneur en métaux inférieure à 50 ppm poids, ledit procédé étant caractérisé en ce que il opère à une température de 200-450°C, sous une pression partielle d'hydrogène de 2-25 MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,1-10 h⁻¹ et un taux volumique hydrogène/charge de 100-2000, avec un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 95/00352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B01J35/10 B01J21/12 B01J23/40

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 B01J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 565 504 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 13 December 1985 see claim 1 ---	1
Y	FR,A,2 563 120 (VEB LEUNA-WERKE) 25 October 1985 see claim 1 ---	1
Y	EP,A,0 131 925 (DAIDO SANZO) 23 January 1985 see claim 1; examples 3-5 ---	1
A	EP,A,0 160 475 (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 6 November 1985 ---	
A	EP,A,0 533 451 (EXXON) 24 March 1993 -----	15

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 June 1995	10. 07. 95

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Thion, M</p>
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 95/00352
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2565504	13-12-85	NONE	
FR-A-2563120	25-10-85	NONE	
EP-A-0131925	23-01-85	JP-A- 60021802	04-02-85
		CA-A- 1240972	23-08-88
		US-A- 4622311	11-11-86
EP-A-0160475	06-11-85	JP-C- 1802178	26-11-93
		JP-B- 5013706	23-02-93
		JP-A- 60225645	09-11-85
		JP-B- 3031496	07-05-91
		JP-A- 61015739	23-01-86
		AU-B- 570794	24-03-88
		AU-A- 4169385	31-10-85
		CA-A- 1249570	31-01-89
		US-A- 4837193	06-06-89
EP-A-533451	24-03-93	US-A- 5187138	16-02-93
		CA-A- 2077006	17-03-93
		US-A- 5292989	08-03-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Internationale No
PCT/FR 95/00352

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 B01J35/10 B01J21/12 B01J23/40		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 565 504 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 13 Décembre 1985 voir revendication 1 ---	1
Y	FR,A,2 563 120 (VEB LEUNA-WERKE) 25 Octobre 1985 voir revendication 1 ---	1
Y	EP,A,0 131 925 (DAIDO SANSO) 23 Janvier 1985 voir revendication 1; exemples 3-5 ---	1
A	EP,A,0 160 475 (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 6 Novembre 1985 ---	
A	EP,A,0 533 451 (EXXON) 24 Mars 1993 -----	15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">29 Juin 1995</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10. 07. 95</p>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Thion, M</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. Internationale No
PCT/FR 95/00352

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2565504	13-12-85	AUCUN	
FR-A-2563120	25-10-85	AUCUN	
EP-A-0131925	23-01-85	JP-A- 60021802 CA-A- 1240972 US-A- 4622311	04-02-85 23-08-88 11-11-86
EP-A-0160475	06-11-85	JP-C- 1802178 JP-B- 5013706 JP-A- 60225645 JP-B- 3031496 JP-A- 61015739 AU-B- 570794 AU-A- 4169385 CA-A- 1249570 US-A- 4837193	26-11-93 23-02-93 09-11-85 07-05-91 23-01-86 24-03-88 31-10-85 31-01-89 06-06-89
EP-A-533451	24-03-93	US-A- 5187138 CA-A- 2077006 US-A- 5292989	16-02-93 17-03-93 08-03-94