



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92401348.5**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C10G 65/04**

㉔ Date de dépôt : **15.05.92**

③⑩ Priorité : **21.05.91 FR 9106140**

④③ Date de publication de la demande :  
**25.11.92 Bulletin 92/48**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**BE DE ES FR GB IT NL**

⑦① Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU  
PETROLE  
4, Avenue de Bois Préau  
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

⑦② Inventeur : **Bigéard, Pierre-Henri  
Lotissement la Cerisaie Chemin de Charavelle  
F-38200 Vienne (FR)  
Inventeur : **Mignard, Samuel  
22, avenue Guy de Maupassant  
F-78400 Chatou (FR)  
Inventeur : **Billon, Alain  
24, Boulevard d'Angleterre  
F-78110 Vesinet (FR)  
Inventeur : **Dufresne, Pierre  
26, rue Florian  
F-26000 Valence (FR)********

⑤④ **Procédé d'hydromérisation de paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch à l'aide de catalyseurs à base de zéolithe H.Y.**

⑤⑦ Procédé d'hydroisomérisation de charges issues du procédé Fischer-Tropsch dans lequel

a) on fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur 1 dans une première zone de réaction, ledit catalyseur 1 comprenant au moins une matrice à base d'alumine et au moins un composant d'hydrodeshydrogénation.

b) on met l'effluent issu de la première zone de réaction au contact d'un catalyseur 2 dans une seconde zone de réaction, ledit catalyseur 2 comprenant

- de 20 à 97% en poids d'au moins une matrice
- de 3 à 80% en poids d'au moins une zéolithe Y sous forme hydrogène, ladite zéolithe étant caractérisée par un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 4,5 ; une teneur en sodium inférieure à 1% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C ; un paramètre cristallin  $a_0$  de la maille élémentaire inférieure à  $24,70 \cdot 10^{-10}$  m ; une surface spécifique déterminée par la méthode BET supérieure à 400  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

— au moins un composant d'hydro-déshydrogénation.

La présente invention concerne un procédé d'hydroisomérisation de paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch. En particulier, elle utilise des catalyseurs zéolithiques bifonctionnels pour l'hydroisomérisation des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch permettant l'obtention de produits hautement valorisables tels que kérosène, gas-oil et surtout huiles de base.

5 La présente invention concerne un procédé de conversion de paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch utilisant un catalyseur bifonctionnel contenant une zéolithe de type faujasite pouvant être spécialement modifiée, dispersée dans une matrice généralement à base d'alumine, de silice, de silice-alumine, d'alumine-oxyde de bore, de magnésie, de silice-magnésie, de zircone, d'oxyde de titane ou à base d'une combinaison de deux au moins des oxydes précédents, ou encore à base d'une argile, ou d'une combinaison des oxydes  
10 précédents avec de l'argile. Cette matrice a notamment pour rôle d'aider à mettre en forme la zéolithe, autrement dit à la produire sous forme d'agglomérats, billes, extrudés, pastilles etc., qui pourront être placés dans un réacteur industriel. La proportion de matrice dans le catalyseur est comprise entre 20 et 97% en poids et de préférence entre 50 et 97% en poids.

Dans le procédé Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) est transformé catalytiquement en produits  
15 oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont généralement exempts d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux. Cependant, ces produits 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 30 atomes de carbone par molécule (température d'ébul-  
20 lition égale à  $450^\circ\text{C}$  environ c'est-à-dire comprise dans la coupe huile) est de  $+67^\circ\text{C}$  environ alors que les spécifications douanières exigent un point d'écoulement inférieur à  $-9^\circ\text{C}$  pour les huiles commerciales. Ces hydrocarbures issus du procédé Fischer-Tropsch doivent alors être transformés en produits plus valorisables telles que les huiles de base après avoir subi des réactions catalytiques d'hydroisomérisation.

Les catalyseurs utilisés actuellement en hydroisomérisation sont tous du type bifonctionnels associant une  
25 fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces ( $150$  à  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, os-  
30 mium, iridium et platine, soit par une 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. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des cata-  
35 lyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogé-  
nante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Une troisième possibilité est d'utiliser une fonction acide forte et une fonction hydrogénante forte afin d'obtenir un catalyseur très actif mais également très sélectif envers l'isomérisation. Il est donc possible, en choisissant judicieusement chacune des fonctions d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

Parmi les supports acides, on trouve par ordre d'acidité croissante les alumines, les alumines halogénées,  
40 les silices-alumines amorphes et les zéolithes.

La demande de brevet EP 323 092 décrit un catalyseur comprenant du fluor et du platine sur support alu-  
mine qui est utilisé en hydroisomérisation.

La demande de brevet EP 356 560 décrit la préparation d'une zéolithe Y très spécifique, qui peut être uti-  
45 lisée dans un catalyseur de la réaction de synthèse de Fischer-Tropsch ou dans un catalyseur d'hydrocraqua-  
ge.

Le catalyseur de la présente invention renferme une zéolithe Y de structure faujasite (Zeolite Molecular Sieves Structure, chemistry and use, D.W. Breck, J. Willey and Sons, 1973). Parmi les zéolithes Y que l'on  
peut utiliser, on emploiera de préférence une zéolithe Y stabilisée, couramment appelé ultrastable ou USY, soit sous forme partiellement échangée avec des cations de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus  
50 de façon à ce que sa teneur en terres rares exprimée en % poids d'oxydes de terres rares soit inférieure à 10%, de préférence inférieure à 6%, soit sous forme hydrogène.

Les importants travaux de recherche effectués par le demandeur sur de nombreuses zéolithes l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, l'utilisation d'un catalyseur comprenant une telle zéolithe Y ultrastabi-  
lisée permet d'obtenir des catalyseurs très actifs mais aussi très sélectifs envers l'isomérisation de charges  
55 issues du procédé Fischer-Tropsch. Cette forte sélectivité est obtenue grâce à l'emploi d'une fonction hydro-  
génante forte.

La zéolithe utilisée dans le catalyseur de la présente invention est de préférence une zéolithe acide HY caractérisée par différentes spécifications: un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 4.5 et de préférence

compris entre 8 et 70; une teneur en sodium inférieure à 1% en poids et de préférence inférieure à 0.5% en poids, déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin  $a_0$  de la maille élémentaire inférieur à  $24.70 \times 10^{-10}$  mètre et de préférence compris entre  $24.24 \times 10^{-10}$  mètre et  $24.55 \times 10^{-10}$  mètre; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à 400m<sup>2</sup>/g et de préférence supérieure à 550m<sup>2</sup>/g.

5 Les différentes caractéristiques sont mesurées par les méthodes précisées ci-après :

\* le rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est mesuré par fluorescence X. Quand les quantités d'aluminium deviennent faibles, par exemple inférieures à 2%, il est opportun d'utiliser une méthode de dosage par spectrométrie d'adsorption atomique pour plus de précision.

10 \* le paramètre de maille est calculé à partir du diagramme de diffraction aux rayons X, selon la méthode décrite dans la fiche ASTM D3.942-80.

\* la surface spécifique est déterminée par mesure de l'isotherme d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide et calculée selon la méthode classique B.E.T.. Les échantillons sont prétraités, avant la mesure, à 500°C sous balayage d'azote sec.

15 Cette zéolithe est connue de l'art antérieur (brevet français 2 561 946). La zéolithe NaY servant généralement de manière première possède plus de 5% en poids de sodium et a un rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compris entre 4 et 6. Elle n'est pas utilisée telle quelle, mais il faut lui faire subir une série de traitements de stabilisation visant à augmenter son acidité et sa résistance thermique.

Elle peut être stabilisée par différentes méthodes.

20 Les stabilisations de zéolithe Y s'effectuent le plus couramment, soit grâce à l'introduction de cations de terres rares ou de cations des métaux du groupe IIA, soit grâce à des traitements hydrothermiques. Tous ces traitements sont décrits dans le brevet français FR 2 561 946.

25 Il existe cependant d'autres méthodes de stabilisation connues de l'art antérieur. Citons l'extraction de l'aluminium par des agents chélatants, comme l'éthylène diammine tétraacétique ou l'acétylacétone. Il est également possible de procéder à des substitutions partielles d'atomes d'aluminium du réseau cristallin par des atomes de silicium exogènes. C'est le principe des traitements effectués à haute température avec le tétrachlorure de silicium, décrits dans la référence suivante : H.R. BEYER et al., *Catalysis by Zeolites*, Ed. B. Imelik et al., Elsevier, Amsterdam - 1980- p. 203. C'est également le principe de traitements effectués en phase liquide avec l'acide fluorosilicique, ou des sels de cet acide, méthode décrite dans les brevets suivants :US 3 594 331, US 3 933 983 et EP 2 211.

30 Il est possible après tous ces traitements stabilisants d'effectuer des échanges avec des cations des métaux du groupe IIA, avec des cations de terres rares, ou encore des cations du chrome et du zinc, ou avec tout autre élément utile à améliorer le catalyseur.

35 La zéolithe HY ou NH<sub>4</sub>Y ainsi obtenue ou toute autre zéolithe HY ou NH<sub>4</sub>Y présentant ces caractéristiques peut être introduite à ce stade, dans la matrice décrite précédemment à l'état d'un gel d'alumine. Le catalyseur ainsi obtenu comprend en poids 20 à 97% de matrice, de 3 à 80% de zéolithe et au moins un composant d'hydrodéshydrogénation. Une des méthodes préférées dans la présente invention pour l'introduction de la zéolithe dans la matrice consiste à co-malaxer la zéolithe et le gel puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0.4 et 4 millimètres.

40 Le composant d'hydro-déshydrogénation du catalyseur de la présente invention est par exemple au moins un composé (par exemple un oxyde) d'un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, (notamment le palladium ou le platine) ou une combinaison d'au moins un composé d'un métal choisi dans le groupe formés par les groupes VI (notamment molybdène ou tungstène) et d'au moins un composé d'un métal choisi dans le groupe VIII (notamment le cobalt ou le nickel) de la classification périodique des éléments.

45 Les concentrations des composés métalliques, exprimés en poids de métal par rapport au catalyseur fini, sont les suivantes: entre 0.01 et 5 % en poids de métaux du groupe VIII, et de préférence entre 0.03 et 3 % en poids, dans le cas où il s'agit uniquement de métaux nobles du type palladium ou platine; entre 0.01 et 15 % en poids de métaux du groupe VIII, et de préférence entre 0.05 et 10 % en poids, dans le cas où il s'agit de métaux non nobles du groupe VIII du type nickel par exemple; lorsqu'on utilise à la fois au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII et au moins un métal ou composé de métal du groupe VI, on emploie environ 5 à 40 % en poids d'une combinaison d'au moins un composé (oxyde notamment) d'un métal du groupe VI (molybdène ou tungstène notamment) et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII (cobalt ou nickel notamment) et de préférence 12 à 30 % en poids, avec un rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI compris entre 0.05 et 0.8 et de préférence entre 0.13 et 0.5.

55 Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet, il est connu dans l'art antérieur que ce composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement: une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogéné-

tion. La teneur en phosphore, exprimée en concentration en oxyde de phosphore  $P_2O_5$ , sera inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids.

La fonction hydrogénante telle qu'elle a été définie ci-dessus peut être introduite dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et diverses manières comme cela est décrit dans le brevet français FR 2 561 946.

5 Les catalyseurs à base de zéolithe  $NH_4Y$  ou  $HY$  tels que décrits précédemment subissent si nécessaire une ultime étape de calcination afin d'obtenir un catalyseur à base de zéolithe  $Y$  sous forme hydrogène. Les catalyseurs ainsi finalement obtenus sont utilisés pour l'hydroisomérisation de charges issues du procédé Fischer-Tropsch dans les conditions suivantes : on fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur 1 contenu dans le réacteur R1 (ou première zone de réaction R1) dont le rôle est d'éliminer les molécules hydrocarbonées insaturées et oxygénées produites lors de la synthèse Fischer-Tropsch. L'effluent issu du réacteur R1 est mis au contact d'un second catalyseur 2 contenu dans le réacteur R2 (ou seconde zone de réaction R2) dont le rôle est d'assurer les réactions d'hydroisomérisation. L'effluent issu du réacteur 2 est fractionné en différentes coupes pétrolières classiques telles que gaz, essences, distillats moyens et "résidu isomérisé"; la fraction appelée "résidu isomérisé" représente la fraction la plus lourde obtenue lors du fractionnement et c'est de celle-ci qu'est extraite la fraction huileuse. Traditionnellement, l'extraction de la fraction huileuse a lieu lors de l'opération appelée déparaffinage. Le choix des températures lors de l'étape de fractionnement des effluents issus du réacteur 2 peut varier très fortement en fonction des besoins spécifiques du raffineur. L'ajustement de la température de réaction permet d'obtenir des rendements variables de chaque coupe.

20 Diverses modifications peuvent être faites. Il est possible de n'utiliser que le réacteur 2 si les teneurs en produits non saturés de la charge n'entraînent pas une désactivation trop importante du système catalytique. Il est également possible de recycler sur R1 ou R2 toute ou une partie de la fraction non huileuse obtenue lors de l'étape de déparaffinage du "résidu isomérisé".

L'utilisation d'un tel procédé présente plusieurs caractéristiques :

25 \* le but principal recherché est l'obtention d'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.

\* la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 5 et 200 bars et de préférence entre 30 et 200 bars.

30 \* les conditions opératoires sont, au niveau de la zone R2, une Vitesse Volumique Horaire (VVH) comprise entre 0.2 et 10  $m^3$  de charge/ $m^3$  de catalyseur/heure et de préférence entre 0.5 et 5, une température de réaction comprise entre 150°C et 450°C et de préférence entre 170°C et 350°C. Les conditions opératoires appliquées au niveau de la zone R1 peuvent être très variables suivant la charge et ont pour but de diminuer les concentrations en composés insaturés et/ou hétéroatomiques à des valeurs convenables. Dans ces conditions opératoires, la durée de cycle du système catalytique est au moins égale à un an et de préférence égale à 2 ans et la désactivation du catalyseur, c'est-à-dire l'augmentation de température que doit subir le système catalytique pour que la conversion soit constante, est inférieure à 5°C/mois et de préférence inférieure à 2.5°C/mois.

40 \* les huiles obtenues grâce au procédé de l'invention présentent de très bonnes caractéristiques, du fait de leur caractère très paraffinique. Par exemple, l'indice de viscosité (VI) de l'huile obtenue après déparaffinage au solvant MEK/toluène de la coupe 380<sup>+</sup>, est égal ou supérieur à 130 et de préférence supérieur à 135 et le point d'écoulement inférieur ou égal à -12°C. Le rendement en huile par rapport au résidu dépend de la conversion globale de la charge. Dans le cas du catalyseur zéolithique, ce rendement est compris entre 5 et 70% en poids et de préférence entre 10 et 60% en poids.

45 Le catalyseur contenu dans le réacteur R1 est constitué d'au moins un composé de métal du groupe VIII comme par exemple molybdène, tungstène, nickel et/ou cobalt et d'une matrice, de préférence ne contenant pas de zéolithe.

Le catalyseur 1 de la première étape est constitué d'une matrice à base d'alumine, de préférence ne contenant pas de zéolithe, et d'au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Cette matrice peut également renfermer de la silice-alumine, de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, de l'argile ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est assurée par au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII tels que le nickel et le cobalt notamment. On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII (notamment cobalt et le nickel) de la classification périodique des éléments. Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet, il est connu dans l'art antérieur que ce composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement: une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation. La concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux, est comprise entre 5 et 40% en poids et de préférence entre 7 et 30% en poids

et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1.25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. La concentration en oxyde de phosphore  $P_2O_5$  sera inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids.

5 Le catalyseur contenu dans le réacteur R2 est le catalyseur décrit dans la partie principale du texte. Il comprend notamment au moins une zéolithe HY caractérisée par un rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  supérieur à 4.5 et de préférence compris entre 8 et 70; une teneur en sodium inférieure à 1 % en poids et de préférence inférieure à 0.5% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin  $a_0$  de la maille élémentaire inférieur à  $24.70 \times 10^{-10}$  mètre et de préférence compris entre  $24.24 \times 10^{-10}$  mètre et  $24.55 \times 10^{-10}$  mètre; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à  $400m^2.g^{-1}$  et de préférence supérieure à  $550m^2.g^{-1}$ .

10 Les exemples présentés ci-après illustrent les caractéristiques de l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### 15 Exemple 1

#### Préparation du catalyseur A (non conforme à l'invention)

On utilise une silice-alumine préparée au laboratoire contenant 25% en poids de  $SiO_2$  et 75% en poids de  $Al_2O_3$ . On ajoute 3% en poids d'acide nitrique pur à 67 % par rapport au poids sec de poudre de silice-alumine afin d'obtenir la peptisation de la poudre. Après malaxage, la pâte obtenue est extrudée à travers une filière de diamètre 1.4mm. Les extrudés sont calcinés puis imprégnés à sec par une solution d'un sel de chlorure de platine tétrammine  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  et enfin calcinés sous air à 550°C. La teneur en platine du catalyseur final est de 0.6% en poids.

### 25 Exemple 2

#### Préparation du catalyseur B (conforme à l'invention)

30 La zéolithe NaY est soumise à deux échanges dans des solutions de chlorure d'ammonium de façon à ce que le taux de sodium soit de 2.6%. Le produit est ensuite introduit dans un four froid et calciné sous air jusqu'à 400°C. A cette température, on introduit dans l'atmosphère de calcination un débit d'eau correspondant, après vaporisation, à une pression partielle de 50.7kPa. La température est alors portée à 565°C pendant deux heures. Le produit est ensuite soumis à un échange avec une solution de chlorure d'ammonium suivie d'un traitement acide très ménagé aux conditions suivantes: volume d'acide chlorhydrique 0.4 N sur poids de solide de 10, durée de 3 heures. Le taux de sodium baisse alors jusqu'à 0.6% en poids, le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  est de 7.2. Ce produit est alors soumis à une calcination brutale en atmosphère statique à 780°C pendant 3 heures, puis à nouveau repris en solution acide par de l'acide chlorhydrique de normalité 2 et un rapport volume de solution sur poids de zéolithe de 10. Le paramètre cristallin est de  $24.28 \times 10^{-10}$  mètre, la surface spécifique de  $825m^2/g$ , la capacité de reprise en eau de 11.7, la capacité de reprise en ions sodium est de 1.0 exprimé en poids de sodium pour 100 grammes de zéolithe désaluminée.

40 La zéolithe ainsi obtenue est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.4 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés puis imprégnés à sec par une solution d'un sel de chlorure de platine tétrammine  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  et enfin calcinés sous air à 550°C. La teneur en platine du catalyseur final est de 0.6% en poids.

### 45 Exemple 3

#### Evaluation des catalyseurs A et B au cours d'un test effectué dans les conditions d'hydroisomérisation sans recyclage de la fraction "résidu"

50 Les catalyseurs dont les préparations sont décrites aux exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydroisomérisation sur une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

point initial	114°C
55 point 10%	285°C
point 50%	473°C
point 90%	534°C
point final	602°C

point d'écoulement +67°C  
densité (20/4) 0.825

L'unité de test catalytique comprend un seul réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Le catalyseur est alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 50 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 5MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horraire est de 0.5.

Il apparaît que dans tous les cas, lorsque la température de réaction augmente, la conversion globale de la charge et le rendement en déparaffinage de la fraction appelée "résidu isomérisé" augmentent. Dans le tableau ci-après sont reportées les performances catalytiques obtenues avec les deux catalyseurs A et B. Dans tous les cas, les huiles obtenues ont un VI supérieur à 150 et un point d'écoulement inférieur à -12°C. Les valeurs des rendements huile/charge sont arrondies au chiffre supérieur.

	catalyseur A		catalyseur B	
%poids zéolithe/support	0		20	
température de réaction (°C)	320	340	230	260
%poids 400 <sup>-</sup> /effluents	24.5	39.8	24.4	43.6
%poids 400 <sup>+</sup> /effluents	75.5	60.2	75.6	56.4
rendement déparaffinage	28	74	28	73
%poids huile/charge	25	45	24	41

Il apparaît que les rendements en %poids huile/charge sont sensiblement identiques. Par contre, l'emploi de zéolithe permet un gain très substantiel d'activité puisque pour obtenir un même rendement en déparaffinage un gain de température compris entre 80 et 90°C est observé.

#### Exemple 4

Evaluation du catalyseur B au cours d'un test effectué dans les conditions d'hydroisomérisation sans recyclage de la fraction "résidu" et au cours d'un test effectué dans les conditions d'hydroisomérisation avec recyclage de la fraction non huileuse obtenue après déparaffinage de la fraction "résidu" à l'entrée du réacteur 2 noté R2

Le catalyseur dont la préparation est décrite dans l'exemple 2 précédent est utilisé dans les conditions de l'hydroisomérisation sur une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

point initial 114°C  
point 10% 285°C  
point 50% 473°C  
point 90% 534°C  
point final 602°C  
point d'écoulement +67°C  
densité (20/4) 0.825

L'unité de test catalytique comprend un seul réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Le catalyseur est alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 50 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 5MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horraire est de 0.5.

Dans un cas, la réaction est effectuée sans recyclage et dans l'autre cas avec recyclage de la fraction non huileuse obtenue après déparaffinage de la fraction résidu: cette fraction non huileuse obtenue après

déparaffinage est couramment appelée "gâteau de déparaffinage". Les conditions opératoires sont ajustées de façon à avoir la même conversion nette du résidu (c'est à dire de la fraction 400<sup>+</sup>).

Dans le tableau ci-après sont reportées les performances catalytiques obtenues avec le catalyseur B avec ou sans recyclage du "gâteau de déparaffinage. Les valeurs des rendements de déparaffinage et huile/charge sont arrondies au chiffre supérieur.

5

10

15

20

	catalyseur B sans recyclage	catalyseur B avec recyclage
%poids 400 <sup>-</sup> /effluents	40	37
%poids 400 <sup>+</sup> /effluents	60	63
rendement déparaffinage	74	74
%poids huile/charge	44	56

Dans tous les cas, les huiles obtenues ont un Indice de Viscosité (VI) supérieur à 150 et un point d'écoulement inférieur à -12°C. Il apparaît que le rendement en poids huile/charge est très sensiblement amélioré par l'utilisation du recyclage.

25

### Revendications

30

1) Procédé d'hydroisomérisation de charges issues du procédé Fischer-Tropsch dans lequel:

a) on fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur 1 dans une première zone de réaction, ledit catalyseur 1 comprenant au moins une matrice à base d'alumine et au moins un composant d'hydro-déshydrogénation

b) on met l'effluent issu de la première zone de réaction au contact d'un catalyseur 2 dans une seconde zone de réaction, ledit catalyseur 2 comprenant:

35

- de 20 à 97% en poids d'au moins une matrice,

- de 3 à 80% en poids d'au moins une zéolithe Y sous forme hydrogène, ladite zéolithe étant caractérisée par un rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supérieur à 4,5; une teneur en sodium inférieure à 1% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin a<sub>0</sub> de la maille élémentaire inférieure à 24,70.10<sup>-10</sup> m; une surface spécifique déterminée par la méthode BET supérieure à 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

40

- au moins un composant d'hydro-déshydrogénation.

2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zéolithe Y est caractérisée par un rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compris entre 8 et 70; une teneur en sodium inférieure à 0,5% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin a<sub>0</sub> de la maille élémentaire compris entre 24,24.10<sup>-10</sup> et 24,55.10<sup>-10</sup> m; une surface spécifique déterminée par la méthode BET supérieure à 550 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

45

3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le composant d'hydro-déshydrogénation est la combinaison d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VI de la classification périodique des éléments.

4) Procédé selon la revendication 3 dans lequel, dans le cas du composant de l'étape b), on emploie entre 5 et 40% en poids de composés métalliques (par rapport au catalyseur fini), le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI étant compris entre 0,05 et 0,8, et, dans le cas du composant de l'étape a), on emploie entre 5 et 40% en poids de composés métalliques (par rapport au catalyseur fini), le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI étant compris entre 1,25 et 20.

50

5) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le composant d'hydro-déshydrogénation est au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

55

6) Procédé selon la revendication 5 dans lequel le composant d'hydro-déshydrogénation est un métal noble choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium

7) Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6 dans lequel, dans le cas du composant de l'étape b), la

concentration en métal du groupe VIII, exprimée en poids par rapport au catalyseur fini, est comprise entre 0,01 et 5% dans le cas d'un métal noble et entre 0,01 et 15% en poids dans le cas d'un métal non noble.

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le composant d'hydro-deshydrogénation comprend en outre du phosphore.

5 9) Procédé selon la revendication 8 dans lequel la teneur en phosphore, exprimée en poids d'oxyde de phosphore  $P_2O_5$  par rapport au catalyseur fini, est inférieure à 15%.

10 10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on effectue un recyclage d'au moins une partie de la fraction non huileuse obtenue après déparaffinage de la fraction la plus lourde obtenue lors du fractionnement de l'effluent issu de la seconde zone de réaction, ledit recyclage se faisant à l'entrée d'une des zones de réaction

11) Procédé selon la revendication 10 dans lequel le recyclage s'effectue à l'entrée de la seconde zone de réaction

15

20

25

30

35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1348

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-1 457 131 (SHELL)  * revendications I,1,2,II,D,E,G,H,I,Q * * page 2, ligne 10 - ligne 24 * ---	1,3,4,5, 6,7,10, 11	C10G65/04
A	EP-A-0 321 303 (EXXON) * revendications 1,2,6,7,9,13 * * exemple 2 * * figure 1 * ---	1,5,6	
A	US-A-3 647 678 (CHEVRON)  * revendications 1,2 * * colonne 3, ligne 73 - colonne 4, ligne 70 * * exemple 1 * ---	1,3,4,5, 7	
D,A	FR-A-2 561 946 (PRO-CATALYSE) * revendications 1,2,3,4 * ---	1	
A	EP-A-0 310 165 (SHELL)  * revendications 1,4,5,7,8,9 * * page 3, ligne 2 - page 4, ligne 22 * * exemple 1 *  -----	1,2,3,4, 5,6,7,8, 9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)  C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 SEPTEMBRE 1992	Examineur OSWALD DE HEROT
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P/0402)