



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

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C10G 45/62, B01J 23/40, 35/10</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 95/27020</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 12 octobre 1995 (12.10.95)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00353</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 mars 1995 (22.03.95)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 94/03869 1<sup>er</sup> avril 1994 (01.04.94) FR</p> <p>(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).</p> <p>(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).</p> <p>(74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).</p>	<p>(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).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR THE HYDROISOMERISATION PROCESSING OF FEEDSTOCKS FROM THE FISCHER-TROPSCH PROCESS</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT AVEC HYDROISOMERISATION DE CHARGES ISSUES DU PROCEDE FISCHER-TROPSCH</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A method for the hydroisomerisation processing of feedstocks from the Fischer-Tropsch process. The catalyst essentially consists of 0.05-10 wt % of a noble metal and a silica(5-70 %)/alumina carrier having a specific surface area of 100-500 m<sup>2</sup>/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 20-100 % and the noble metal distribution coefficient is higher than 0.1. The method is performed at 200-450 °C at a partial hydrogen pressure of 2-25 MPa and with an hourly space velocity of 0.1-10 h<sup>-1</sup> and a hydrogen/hydrocarbon volume rate of 100-2000.</p>		
<p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un procédé de traitement avec hydroisomérisation de charges issues du procédé Fischer-Tropsch. Le catalyseur est essentiellement constitué de 0,05 % à 10 % en poids de métal noble et d'un support silice (5-70 %)/alumine ayant une surface spécifique de 100-500 m<sup>2</sup>/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 ± 3nm est supérieur à 40 % du volume poreux total, la dispersion de métal noble est de 20-100 % et le coefficient de répartition du métal noble supérieur à 0,1. Le procédé opère entre 200-450 °C sous une pression partielle d'hydrogène de 2 à 25 MPa avec une VVH de 0,1-10 h<sup>-1</sup> et un taux volumique hydrogène/hydrocarbure 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.

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

PROCEDE DE TRAITEMENT AVEC HYDROISOMERISATION DE CHARGES ISSUES DU  
PROCEDE FISCHER-TROPSCH

La présente invention concerne un procédé de traitement avec  
5 hydroisomérisation de charges issues du procédé Fischer-Tropsch permettant  
d'obtenir des produits des huiles de base.

Dans le procédé Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) est transformé  
catalytiquement en produits oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires  
10 sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont généralement exempts  
d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des  
métaux. Ils ne contiennent également pratiquement pas d'aromatiques, de naphènes  
et plus généralement de cycles. Par contre, ils peuvent présenter une teneur non  
négligeable en produits oxygénés qui, exprimée en poids d'oxygène, est inférieure à  
15 5% poids environ et également une teneur en insaturés (produits oléfiniques en  
général) inférieure à 10% en poids. 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  
20 molécule (température d'ébullition 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  
25 réactions catalytiques d'hydroisomérisation.

Tous les catalyseurs utilisés actuellement en hydroisomérisation sont du type  
bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction  
acide est apportée par des supports de grandes surfaces ( $150$  à  $800\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$   
30 généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines  
halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les alumines 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,  
35 cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, 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.

5 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 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  
10 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.

15 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 sans halogène ni zéolite, comprenant une silice-alumine  
particulière permet d'obtenir des catalyseurs très sélectifs envers l'isomérisation  
de charges telles que définies ciaprès.

20 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 100-500m<sup>2</sup>/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.

25

Ces caractéristiques sont plus en détail :

Teneur en silice : le support utilisé pour l'élaboration du catalyseur décrit dans le cadre de ce brevet est composé de silice SiO<sub>2</sub> et d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 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 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 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.

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

- 10 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  
15 2,5nm ( $2,5 \cdot 10^{-9}$ mètre) et 11nm ( $11 \cdot 10^{-9}$ 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 9nm.

- 20 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  $\pm 3$ nm) est supérieur à 40% du volume poreux total et de manière préférée compris entre 50% et 90% du volume poreux total et plus  
25 avantageusement encore entre 50% et 80% du volume poreux total et mieux entre 50% et 70% du volume poreux total. Le catalyseur présente une répartition poreuse uniforme, du type monomodal plutôt que bimodal.

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

- 35 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).

5

Le sel de métal est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (par exemple le 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. Une solution acide, neutre ou basique du sel de métal (platine notamment) peut convenir. Des solutions dites neutres (pH proche de celui de l'eau) ou basiques sont préférées. Avant l'opération de réduction, le catalyseur pourra subir une calcination comme par exemple un traitement sous air sec à 300-750°C (520°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré).

15

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

25

Le catalyseur tel qu'il est décrit est actif pour l'hydroisomérisation des charges issues du procédé Fischer-Tropsch afin d'obtenir une quantité importante de produits résultants de l'hydroisomérisation des molécules paraffiniques 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.

30

La charge est mise en contact du catalyseur d'hydroisomérisation dans une zone (ou un réacteur) d'hydroisomérisation sous une pression partielle d'hydrogène de 2 à 25MPa, et avantageusement 2 à 20 MPa, et de préférence de 2 à

35

- 18MPa, à une température de 200-450°C, avantageusement 250-450°C, et de préférence 300-450°C et encore plus avantageusement 320-450°C, ou encore 200-400°C, 300-400°C ou 320-400°C, avec une vitesse volumique horaire de 0,1-10h<sup>-1</sup> avantageusement 0,2-10h<sup>-1</sup>, et de préférence 0,5-5h<sup>-1</sup>, et un taux volumique hydrogène/hydrocarbures de 100 à 2000. L'effluent issu du réacteur d'hydroisomérisation 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.
- 5
- 10 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 d'hydroisomérisation peut varier très fortement en fonction des besoins spécifiques du raffineur.
- 15 Dans le cas où les teneurs en produits insaturés ou oxygénés sont susceptibles d'entraîner une désactivation trop importante du système catalytique, la charge issue du procédé Fischer-Tropsch devra, avant d'entrer dans la zone d'hydroisomérisation, subir un hydrotraitement dans une zone d'hydrotraitement. On fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur
- 20 d'hydrotraitement dont le rôle est de réduire la teneur en molécules hydrocarbonées insaturées et oxygénées produits lors de la synthèse Fischer-Tropsch. L'effluent issu de cette zone d'hydrotraitement est ensuite traité dans la zone d'hydroisomérisation.
- 25 Le catalyseur d'hydrotraitement est un catalyseur non craquant qui comprend au moins une matrice de préférence à base d'alumine et 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 zirconie, de l'oxyde de titane, de l'argile ou une combinaison de ces oxydes. La
- 30 fonction hydro-déshydrogénante peut de préférence être 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
- 35 périodique des éléments. Le composant d'hydro-déshydrogénation peut également

être un métal noble (platine, palladium préférés), par exemple à raison de 0,01-5% en poids par rapport au catalyseur fini. La concentration en métal du groupe VIII non noble, lorsque celui-ci est utilisé, est de 0,01-15% en poids par rapport au catalyseur fini.

5

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet, 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.

10

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 de métal (ou de métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1.25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. La concentration en oxyde de phosphore P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sera inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids.

15

On peut utiliser un catalyseur contenant du bore et du phosphore selon le brevet EP-297,949. La somme des quantités de bore et de phosphore, exprimées respectivement en poids de trioxyde de bore et pentoxyde de phosphore, par rapport au poids de support, est d'environ 5 à 15% et le rapport atomique bore sur phosphore est d'environ 1:1 à 2:1 et au moins 40% du volume poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres. De façon préférée, la quantité de métal du groupe VI tel que le molybdène ou le tungstène, est telle que le rapport atomique phosphore sur métal du groupe VIB est d'environ 0,5:1 à 1,5:1; les quantités de métal du groupe VIB et de métal du groupe VIII, tel que le nickel ou le cobalt, sont telles que le rapport atomique métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB est d'environ 0,3:1 à 0,7:1. Les quantités de métal du groupe VIB exprimées en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est d'environ 2 à 30% et la quantité de métal du groupe VIII exprimée en poids de métal par rapport au poids de catalyseur fini est d'environ 0,01 à 15%.

20

25

30

Les catalyseurs NiMo sur alumine, NiMo sur alumine dopée avec du bore et du phosphore et NiMo sur silice alumine sont préférés. Avantageusement, on choisira de l'alumine  $\alpha$  ou  $\gamma$ .

5 Dans la zone d'hydrotraitement, la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,5 et 25 MPa, avantageusement 0,5-20MPa et de préférence entre 2 et 18 MPa et la température entre 250-400°C et de préférence entre 300-380°C. 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  
10 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. Dans ces conditions, la teneur en molécules insaturées et oxygénées est réduite à moins de 0,5% et à environ 0,1% en général.

15 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  
20 résidu dépend de la conversion globale de la charge. Dans le cas de la présente invention, ce rendement est compris entre 5 et 100% en poids et de préférence supérieur à 10% et encore plus avantageusement supérieur à 60%. Dans un mode de réalisation avantageux, au moins une partie de la fraction non huileuse, obtenue lors de l'étape de déparaffinage du résidu isomérisé, est recyclée sur la zone  
25 d'hydrotraitement et/ou sur la zone d'hydroisomérisation.

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

30 Exemple 1 : préparation du catalyseur d'hydroisomérisation conforme à l'invention

Le support est une silice-alumine utilisée sous forme d'extrudés. Elle contient 29,1% poids de silice SiO<sub>2</sub> et 70,9% poids d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La silice-alumine, avant ajout du métal noble, présente une surface de 389m<sup>2</sup>/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  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  est dissous dans un volume de solution correspondant au volume poreux total à imprégner. Le pH de l'eau est de 6,31 et le pH de la solution ainsi obtenue est de 6,07. 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  
10 catalyseur, le volume poreux est égal à 0,75 ml/g, la surface BET égale à 332m<sup>2</sup>/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 0,44ml/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%.
	>60 nm		0,17 ml/g soit 23%.

20

Exemple 2 : Evaluation du catalyseur au cours d'un test effectué dans les conditions d'hydroisomérisation.

25 Le catalyseur dont la préparation est décrite dans l'exemple précédent est utilisé dans les conditions de l'hydroisomérisation sur une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch. Afin de pouvoir directement utiliser le catalyseur d'hydroisomérisation, la charge a été préalablement hydrotraitée et la teneur en oxygène amenée en dessous de 0,1% poids. Ces principales caractéristiques sont les suivantes :

point initial	201°C
point 10%	258°C
point 50%	357°C
point 90%	493°C

point final	592°C
point d'écoulement	+67°C
densité (20/4)	0.799

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 7MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 7MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de  $1\text{h}^{-1}$  et la température de réaction de 370°C.

10 Dans le tableau ci-après sont reportés les résultats de la charge telle quelle et de la charge ayant subi l'opération d'hydroisomérisation.

	charge hydrotraitée	effluent hydroisomérisé
température de réaction (°C)	/	370
Densité à 15°C	0,799	0,779
%poids 390 <sup>-</sup> /effluents	65	80
%poids 390 <sup>+</sup> /effluents	35	20
Qualité du résidu 390 <sup>+</sup>		
rendement déparaffinage	5,5	41,5
Qualité de l'huile		
Viscosité à 40°C (m <sup>2</sup> /s)	4,35 x 10 <sup>-6</sup>	4,20 x 10 <sup>-6</sup>
VI (Indice de Viscosité)	155	142
Répartition par coupes		
PI-220	1,5	13,3
220-370	53,5	60,6
370 <sup>-</sup>	55	73,9
370 <sup>+</sup>	45	26,1
Sélectivité Nette en 220 <sup>-</sup>	0	21,5
Conversion nette (%)	0	42

On note, de façon très claire, que la charge non hydroisomérisée présente un rendement en huile extrêmement faible alors qu'après l'opération d'hydroisomérisation le rendement en huile est très satisfaisant et l'huile récupérée a un VI très élevé (VI=142) et un point d'écoulement égal à -21°C. De plus, le calcul montre que la sélectivité brute en naphta 220<sup>-</sup> (défini comme correspondant aux produits dont la température de distillation est inférieure à 220°C) est faible puisqu'elle est égale à 18% poids pour une conversion brute en 370<sup>-</sup> égale à 73,9% poids.

Exemple 2 bis : Le même catalyseur a été mis en contact de la même charge, dans les mêmes conditions excepté la température élevée à 375°C. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

5

	charge hydrotraitée	effluent hydroisomérisé
température de réaction (°C)	/	375
Densité à 15°C	0,799	0,773
%poids 390 <sup>-</sup> /effluents	65	91,8
%poids 390 <sup>+</sup> /effluents	35	8,2
Qualité du résidu 390 <sup>+</sup>		
rendement déparaffinage	5,5	60,5
Qualité de l'huile		
Viscosité à 40°C (cSt)	4,35	4,12
VI (Indice de Viscosité)	155	140
Répartition par coupes		
PI-220	1,5	
220-370	53,5	
370 <sup>-</sup>	55	
370 <sup>+</sup>	45	
Sélectivité Nette en 220 <sup>-</sup>	0	
Conversion nette (%)	0	77

Exemple 3 : evaluation du catalyseur de l'exemple 1, au cours de tests effectués sans recyclage ou avec recyclage de la fraction non huileuse obtenue après déparaffinage.

Le catalyseur dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 est utilisé dans les conditions de l'hydroisomérisation sur la charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch décrite précédemment

- 5 L'unité de test catalytique est identique à celle décrite dans l'exemple précédent. 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
- 10 ajustées de façon à avoir les mêmes rendements en fraction résidu (c'est à dire de la fraction 390<sup>+</sup>).

Dans le tableau ci-après sont reportées les performances catalytiques obtenues avec ou sans recyclage du "gâteau de déparaffinage".

	sans recyclage	avec recyclage
%poids 390 <sup>-</sup> /effluents	80	74,6
%poids 390 <sup>+</sup> /effluents	20	25,4
rendement déparaffinage	41,5	45,0
%poids huile/charge	8,3	12,4
Conversion Nette en 390 <sup>-</sup>	42,9	43,2

- 15 Dans tous les cas, les huiles obtenues ont un Indice de Viscosité (VI) supérieur à 140 et un point d'écoulement inférieur à -12°C. Il apparait que le rendement en poids huile/charge est très sensiblement amélioré par l'utilisation du recyclage.

## REVENDEICATIONS

1- Procédé de traitement de charges issues du procédé Fischer-Tropsch pour obtenir des huiles de base, caractérisé en ce que la charge est soumise à une hydroisomérisation dans une zone d'hydroisomérisation, l'effluent obtenu est fractionné pour obtenir un résidu isomérisé, ledit résidu étant soumis à un déparaffinage pour obtenir l'huile et une fraction non huileuse, et que la zone d'hydroisomérisation fonctionne à une température de 200-450°C, sous une pression de 2-25MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,1-10h<sup>-1</sup> et un taux volumique hydrogène/hydrocarbures de 100-2000, avec un 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, le catalyseur ne contenant ni zéolite ni halogène, et montrant une teneur constante en silice, ledit support contenant 5-70% en poids de silice et présentant une surface spécifique BET de 100-500m<sup>2</sup>/g et ledit catalyseur présentant un diamètre moyen de pores compris entre 1-12nm, 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 supérieur à 40% du volume poreux total, la dispersion du métal noble étant comprise entre 20-100%, le coefficient de répartition du métal noble dans le catalyseur étant supérieur à 0,1.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge, avant d'être soumise à l'hydroisomérisation, subit un hydrotraitement dans une zone d'hydrotraitement sur un catalyseur comprenant de l'alumine et au moins un composant d'hydro-deshydrogénation, la température étant de 250-400°C et la pression 0,5-25MPa

3-Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que au moins une partie de la fraction non huileuse obtenue au déparaffinage est recyclée sur la zone d'hydroisomérisation et/ou la zone d'hydrotraitement

4-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal noble du catalyseur d'hydroisomérisation est du platine.

5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en silice du support du catalyseur d'hydroisomérisation est comprise entre 20 et 60% en poids.

5 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en silice du support est du catalyseur d'hydroisomérisation comprise entre 22 et 45% en poids.

7-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le volume poreux global du support du catalyseur d'hydroisomérisation est inférieur à 1,0ml/g.

8-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support présente du catalyseur d'hydroisomérisation un volume poreux global d'au moins 0,3ml/g et inférieur à 0,9ml/g.

9-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydroisomérisation présente un diamètre moyen des pores compris 2,5 et 11 nm.

10-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur présente un diamètre moyen des pores compris entre 4 et 10,5nm.

11-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydroisomérisation présente un volume poreux des pores de diamètre compris entre le diamètre moyen diminué de 3 nm et le diamètre moyen augmenté de 3 nm compris entre 50 et 90% du volume poreux total.

12-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydroisomérisation présente un volume poreux des pores de diamètre compris entre le diamètre moyen diminué de 3 nm et le diamètre moyen augmenté de 3 nm égal à 50-80% du volume poreux total.

13-Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydroisomérisation présente un volume poreux des pores de

diamètre compris entre le diamètre moyen diminué de 3 nm et le diamètre moyen augmenté de 3 nm égal à 50-70% du volume poreux total.

5 14- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support du catalyseur d'hydroisomérisation présente une surface spécifique comprise entre 250 et 450m<sup>2</sup>/g

10 15- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le support du catalyseur d'hydroisomérisation présente une surface spécifique comprise entre 310 et 450m<sup>2</sup>/g

15 16- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support du catalyseur d'hydroisomérisation est imprégné par une solution neutre ou basique du sel de métal noble.

17- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la zone d'hydroisomérisation opère à une pression de 2-18MPa, une température de 300-450°C

20 18- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé opère à une température de 320-450°C

25 19-Procédé selon la revendication 2 dans lequel le composant d'hydro-deshydrogénation 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, la concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux est comprise entre 5 et 40% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde(s) de métal (métaux) du groupe VI sur oxyde(s) de métal (métaux) du groupe VIII est compris entre 1,25 et 20.

30 20-Procédé selon la revendication 2 dans lequel le composant d'hydro-deshydrogénation est un métal noble choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium.

21-Procédé selon l'une des revendications 2, 19 ou 20 dans lequel, pour le catalyseur d'hydrotraitement, 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  
5 métal noble et entre 0,01 et 15% en poids dans le cas d'un métal non noble.

22-Procédé selon l'une des revendications 2, 19, 20, 21 dans lequel le composant d'hydro-deshydrogénation comprend en outre du phosphore dont la teneur, exprimée en poids d'oxyde de phosphore P2O5 par rapport au catalyseur  
10 fini, est inférieure à 15%.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/00353

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C10G45/62 B01J23/40 B01J35/10

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 C10G B01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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.
Y	EP,A,0 533 451 (EXXON) 24 March 1993 see page 4, line 5 - line 19; claims 1-10 ---	1-22
L	US,A,3 843 509 (TOA NENRYO) 22 October 1974 see claim 1; examples 1-6 ---	1-22
Y	EP,A,0 323 092 (EXXON) 5 July 1989 see the whole document ---	1-22
A	EP,A,0 532 116 (SHELL) 17 March 1993 ---	
A	FR,A,2 563 120 (LEUNA-WERKE WALTER ULBRICHT) 25 October 1985 ---	
A	EP,A,0 321 307 (EXXON) 21 June 1989 see the whole document -----	1-22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 1995

Date of mailing of the international search report

23.06.95

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

Michiels, P

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/FR 95/00353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0533451	24-03-93	US-A- 5187138	16-02-93
		CA-A- 2077006	17-03-93
		US-A- 5292989	08-03-94
-----			
US-A-3843509	22-10-74	JP-C- 1080733	25-01-82
		JP-A- 48074506	08-10-73
		JP-B- 51041641	11-11-76
		NL-A- 7300257	10-07-73
-----			
EP-A-0323092	05-07-89	AU-A- 2694588	22-06-89
		DE-A- 3870429	27-05-92
		JP-A- 1301789	05-12-89
		US-A- 4943672	24-07-90
-----			
EP-A-0532116	17-03-93	AU-B- 653856	13-10-94
		AU-A- 2350092	18-03-93
		CA-A- 2077942	13-03-93
		JP-A- 5302088	16-11-93
-----			
FR-A-2563120	25-10-85	NONE	
-----			
EP-A-0321307	21-06-89	AU-A- 2694088	22-06-89
		CA-A- 1333057	15-11-94
		DE-A- 3880455	27-05-93
		ES-T- 2054835	16-08-94
		JP-A- 1301788	05-12-89
		US-A- 5059299	22-10-91
-----			

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Dem: Internationale No  
PCT/FR 95/00353

<p><b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 C10G45/62 B01J23/40 B01J35/10</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p><b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b></p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C10G B01J</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>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)</p>		
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b></p>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP,A,0 533 451 (EXXON) 24 Mars 1993 voir page 4, ligne 5 - ligne 19; revendications 1-10 ---	1-22
L	US,A,3 843 509 (TOA NENRYO) 22 Octobre 1974 voir revendication 1; exemples 1-6 ---	1-22
Y	EP,A,0 323 092 (EXXON) 5 Juillet 1989 voir le document en entier ---	1-22
A	EP,A,0 532 116 (SHELL) 17 Mars 1993 ---	
A	FR,A,2 563 120 (LEUNA-WERKE WALTER ULBRICHT) 25 Octobre 1985 ---	
A	EP,A,0 321 307 (EXXON) 21 Juin 1989 voir le document en entier -----	1-22
<p><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</p>		
<p>° Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>		<p>"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</p>
<p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p>		<p>"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</p>
<p>"I" 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)</p>		<p>"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</p>
<p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>		<p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center;">31 Mai 1995</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">23.06.95</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>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</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p style="text-align: center;">Michiels, P</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 95/00353

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0533451	24-03-93	US-A- 5187138	16-02-93
		CA-A- 2077006	17-03-93
		US-A- 5292989	08-03-94
-----			
US-A-3843509	22-10-74	JP-C- 1080733	25-01-82
		JP-A- 48074506	08-10-73
		JP-B- 51041641	11-11-76
		NL-A- 7300257	10-07-73
-----			
EP-A-0323092	05-07-89	AU-A- 2694588	22-06-89
		DE-A- 3870429	27-05-92
		JP-A- 1301789	05-12-89
		US-A- 4943672	24-07-90
-----			
EP-A-0532116	17-03-93	AU-B- 653856	13-10-94
		AU-A- 2350092	18-03-93
		CA-A- 2077942	13-03-93
		JP-A- 5302088	16-11-93
-----			
FR-A-2563120	25-10-85	AUCUN	
-----			
EP-A-0321307	21-06-89	AU-A- 2694088	22-06-89
		CA-A- 1333057	15-11-94
		DE-A- 3880455	27-05-93
		ES-T- 2054835	16-08-94
		JP-A- 1301788	05-12-89
		US-A- 5059299	22-10-91
-----			