



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 176 188 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
30.01.2002 Bulletin 2002/05

(51) Int Cl.7: **C10G 45/60**

(21) Numéro de dépôt: **01401753.7**

(22) Date de dépôt: **29.06.2001**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **21.07.2000 FR 0009642**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Benazzi, Eric
78400 Chatou (FR)**
• **Marchal-George, Nathalie
69230 Saint Genis Laval (FR)**

(54) **Procédé pour l'amélioration du point d'écoulement de charges paraffiniques**

(57) L'invention concerne un procédé pour améliorer le point d'écoulement d'une charge comportant des paraffines de plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur comprenant au moins un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, de préférence synthétisé en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure, et de préférence dont la distance réticulaire est au moins égale à $20 \cdot 10^{-10} \text{m}$ (2nm) et comprenant des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou toute combinaison de ces oxydes, et de préférence

choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et V_2O_5 , ou toute combinaison de ces derniers, et au moins un élément hydro-déshydrogénant sous forme métallique. Le procédé opère à une température comprise entre 170 et 500°C, une pression entre 1 et 250 bar et une vitesse volumique horaire entre 0,05 et 100 h^{-1} , en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000 l/l de charge. Les huiles obtenues présentent de bons points d'écoulement et des indices de viscosité (VI) élevés. Le procédé est également applicable aux gazoles, et autres charges nécessitant la réduction de leur point d'écoulement.

EP 1 176 188 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé pour améliorer le point d'écoulement de charges contenant des paraffines, linéaires et/ou peu ramifiées, longues (plus de 10 atomes de carbone), en particulier pour convertir, avec un bon rendement, des charges possédant des points d'écoulement élevés en au moins une coupe présentant un point d'écoulement bas et un haut indice de viscosité.

Art antérieur

[0002] Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions. Cependant, la quantité de paraffines issues directement du pétrole, non traitées, et possédant les propriétés adéquates pour constituer des bons lubrifiants est très faible par rapport à la demande croissante dans ce secteur.

[0003] Le traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base ou en tant que kérosène ou carburéacteur (jet fuel).

[0004] En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles ou dans le kérosène ou carburéacteur conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

[0005] Cette opération peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que le propane ou la méthyl-éthyl cétone, on parle alors de déparaffinage au propane ou à la méthyl éthyl-cétone (MEK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, longues et pas toujours aisées à mettre en oeuvre.

[0006] Un autre moyen est le traitement catalytique et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés.

[0007] Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, zsm-1 1, ZSM-12, ZSM22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

[0008] La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point de procédés alternatifs, pour l'amélioration du point d'écoulement des charges, utilisant des catalyseurs différents.

Objet de l'invention

[0009] L'invention concerne un procédé pour l'amélioration du point d'écoulement de charge hydrocarbonées comportant des paraffines de plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge, est mise au contact d'un catalyseur contenant au moins un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique et au moins un élément hydro-déshydrogénant, en général sous forme métallique. De préférence le phyllosilicate contient du fluor ; il a été synthétisé en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure. Avantagusement la distance réticulaire est au moins égale à 20.10^{-10} m (2nm) et de préférence, le phyllosilicate contient dans l'espace inter foliaire des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou toute combinaison de ces oxydes, et de préférence choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et V_2O_5 ou toute combinaison de ces derniers.

[0010] Avantagusement ce procédé permet de convertir une charge possédant un haut point d'écoulement en un mélange (huile) possédant un point d'écoulement plus bas et un haut indice de viscosité. Il est également applicable pour la réduction du point d'écoulement des gazoles par exemple.

La charge est composée, entre autre, de paraffines linéaires et/ou peu ramifiées comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 15 à 50 atomes de carbone et avantagusement de 15 à 40 atomes de carbone.

Le catalyseur comporte au moins un élément hydro-déshydrogénant, par exemple au moins un métal du groupe VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) ou une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VIII et d'au moins un métal ou composé du groupe VIB. et la réaction est réalisée dans les conditions décrites ci-après.

[0011] Le catalyseur peut également avantagusement contenir une matrice.

[0012] L'utilisation d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, de préférence synthétisé en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure, dont la distance réticulaire est au moins égale à 20.10^{-10} m (2 nm) et comprenant des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou toute combinaison de ces oxydes, et de préférence choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et V_2O_5 , ou toute combinaison de ces derniers, et au moins un élément du groupe VIII, permet, notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements.

[0013] Les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques (de préférence, préalablement préparés en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorures), pontés de préférence par le procédé décrit ci-après, pré-

sentent une distance réticulaire d_{001} au moins égale à 20.10^{-10} m (2 nm), de préférence au moins égale à $26,5.10^{-10}$ m et de manière plus préférée au moins égale à 28.10^{-10} m et de manière très préférée au moins égale à 30.10^{-10} m ou encore à 33.10^{-10} m. Ladite distance réticulaire est généralement inférieure ou égale à 60.10^{-10} m, de préférence inférieure ou égale à 50.10^{-10} m. Ladite distance réticulaire, représentée par d_{001} , représente la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de l'espacement interfoliaire. Cette valeur est directement accessible par la méthode connue de l'homme du métier de diffraction des rayons X sur poudre orientée.

[0014] Les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques sont des minéraux qui résultent de l'empilement de feuillets élémentaires. Bien que les liaisons chimiques entre les éléments de la structure des phyllosilicates soient ionocovalentes, elles seront supposées ioniques, afin de simplifier la description.

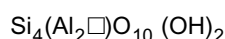
[0015] A partir d'une représentation où les ions O^{2-} sont dans un plan au contact les uns des autres, il est possible d'obtenir un plan représentant une cavité hexagonale, dit plan hexagonal, en retirant dans une rangée sur deux d'ions O^{2-} , un ion O^{2-} sur deux.

[0016] La structure d'une phyllite peut être représentée simplement à partir d'arrangements de plans hexagonaux d'ions O^{2-} et de plans compacts d'ions O^{2-} et OH^- . Les ions OH^- remplissent les cavités des plans hexagonaux d'ions O^{2-} .

[0017] La superposition de deux plans compacts encadrés de part et d'autre par un plan hexagonal permet de définir une couche octaédrique (O) entre deux couches tétraédriques (T) d'où la dénomination de feuillets TOT.

[0018] Un tel arrangement, aussi dénommé 2:1, permet de définir un plan de cavités octaédriques situé dans la couche octaédrique entre deux plans de cavités tétraédriques, un dans chaque couche tétraédrique. Chaque tétraèdre a un ion O^{2-} commun avec la couche octaédrique et chacun des trois autres ions O^{2-} est partagé avec un autre tétraèdre de la même couche tétraédrique.

[0019] La maille cristalline est ainsi constituée de 6 cavités octaédriques ayant de part et d'autre 4 cavités tétraédriques. Un tel arrangement correspond dans le cas d'une phyllite constituée des éléments Si, Al, O, H à la formule idéale $Si_8(Al_4\Box)O_{20}(OH)_4$. Les cavités tétraédriques contiennent l'élément silicium, les cavités octaédriques l'élément aluminium mais dans ce cas une cavité octaédrique sur 3 est vide ($\Box$). Un tel ensemble est électriquement neutre. On utilise souvent la demi-maille, qui a pour formule,



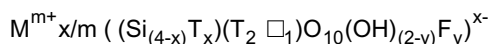
[0020] L'élément silicium tétraédrique peut être substitué par des éléments trivalents tels que par exemple l'aluminium ou le gallium ou le fer (Fe^{3+}). De même, l'élément aluminium octaédrique peut être substitué par :

- les éléments trivalents cités précédemment, ou un mélange de ces éléments,
- des éléments divalents (Mg).

Ces substitutions confèrent des charges négatives à l'édifice. Celles-ci entraînent l'existence de cations de compensation échangeables situés dans l'espace interfoliaire. L'épaisseur de l'espace interfoliaire dépend de la nature des cations de compensation et de leur état d'hydratation. Cet espace est d'ailleurs capable d'accueillir d'autres espèces chimiques comme de l'eau, des amines, des sels, des alcools, des bases, etc....

L'existence de groupes -OH entraîne une instabilité thermique due à la réaction de déshydroxylation d'équation : $2-OH \rightarrow -O- + H_2O$. A cet égard, l'introduction lors de la synthèse, de l'élément fluor dans la structure en place des groupes O-H conduit à des phyllosilicates de stabilité thermique nettement améliorée.

La formule chimique générale (pour une demi-maille) des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques, de préférence synthétisés en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure, avant pontage est la suivante :



où

- T représente un élément choisi dans l'ensemble formé par les éléments du groupe IIIA (tels que par exemple B, Al, Ga) et le fer,
- M est au moins un cation de compensation choisi dans le groupe formé par les cations des éléments des groupes IA, IIA et VIII, les cations organiques contenant de l'azote, le cation ammonium, les cations des terres rares. Le cation est issu du milieu réactionnel ou introduit par au moins un procédé d'échange. Avantagusement, le cation issu du milieu réactionnel est choisi dans le groupe formé par les alcalins (excepté le lithium), le cation ammonium (NH_4^+), les cations organiques contenant de l'azote (parmi lesquels les alkylammonium et les arylammonium) et les cations organiques contenant du phosphore (parmi lesquels les alkylphosphonium et les arylphosphonium). M peut aussi être un cation de compensation introduit par échange ionique post-synthèse, choisi dans le groupe

formé par les cations des éléments des groupes IA, IIA et VIII de la classification périodique des éléments, les cations des terres rares (cations d'éléments de numéro atomique de 57 à 71 inclus), les cations organiques contenant de l'azote (parmi lesquels les alkylammonium et les arylammonium) et le cation ammonium.

- m est la valence du cation M,
- x est un nombre compris entre 0 et 2 et de préférence compris entre 0,1 et 0,8,
- y est un nombre supérieur ou égal à 0, de préférence compris entre 0 et 2 ; de manière très préférée y est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 2.
- □ représente une cavité octaédrique.

[0021] Le diagramme de diffraction des rayons X de phyllosilicate 2:1 dioctaédrique avant pontage est caractérisé par la présence des raies suivantes :

- une raie caractérisant la d_{060} égale à $1,49 \pm 0,01 \cdot 10^{-10}$ m (soit 0,149 nm) dans le cas où le phyllosilicate dioctaédrique 2:1 comporte une couche octaédrique dont la composition est la suivante ($Al_2 \square$),
- au moins une réflexion 001 telle que d_{001} soit égal $12,5 \pm 3 \cdot 10^{-10}$ m (soit 1,25 nm) suivant la nature du cation de compensation et son état d'hydratation à l'humidité considérée.

[0022] De préférence la teneur en fluor dans le phyllosilicate est telle que le rapport molaire F/Si = $y/(4-x)$ soit compris entre 0,1 et 4 et de préférence 0,1 et 2.

[0023] Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique présente de plus, au moins un signal RMN à rotation à l'angle magique du ^{19}F , déterminé et bien connu par l'homme du métier. Le déplacement chimique de ce signal dépend aussi de la composition de la couche octaédrique. Ainsi il correspond à une valeur de :

- 133 ppm (± 5 ppm) en RMN à rotation à l'angle magique du ^{19}F , dans le cas où l'atome de fluor (F) a pour premiers voisins deux atomes d'aluminium, ce qui correspond à une couche octaédrique dont la composition est ($Al_2 \square$)
 - 108 ppm (± 5 ppm) en RMN à rotation à l'angle magique du ^{19}F , dans le cas où l'atome de fluor a pour premiers voisins deux atomes de gallium, ce qui correspond à une couche octaédrique dont la composition est ($Ga_2 \square$),
 - 118 ppm (± 5 ppm) en RMN à rotation à l'angle magique du ^{19}F , dans le cas où l'atome de fluor a pour premiers voisins un atome d'aluminium et un atome de gallium, ce qui correspond à une couche octaédrique dont la composition est la suivante ($Ga, Al \square$),
- Lesdits phyllosilicates peuvent avantageusement être synthétisés en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure et à un pH inférieur à 9, et de préférence compris entre 0,5 et 6,5.

[0024] La préparation de ce type de solides en milieu fluorure et leur caractérisation sont décrites dans les références ci-après dont l'enseignement doit être considéré comme faisant partie de la présente description: le brevet FR-A-2673930, une publication à la 202ème réunion de l'American Chemical Society (ACS) de New-York en août 1991 dont le contenu a été publié dans Synthesis of Microporous Materials, Extended clays and other Microporous Solids (1992), un compte rendu de l'Académie des Sciences Paris, t. 315, Série 11, p. 545-549, 1992.

[0025] Les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques décrits ci-dessus, pouvant avantageusement contenir du fluor sont pontés par exemple par un nouveau procédé comprenant les étapes suivantes :

- le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, de préférence sous sa forme ammonium (NH_4^+), est mis en suspension dans une solution d'un agent tensio-actif dont la concentration varie entre 0,01 mole/litre et 1 mole/litre de préférence entre 0,05 et 0,7 mole/litre. Les agents tensio-actifs utilisables dans cette étape, sont de nature anionique, tels que à titre d'exemples non limitatifs les alkylsulfates et les alkylsulfonates, ou bien cationique parmi lesquels on peut citer les halogénures ou hydroxydes de tétralkylammonium tels que le chlorure de cétyltriméthylammonium ou bien encore des alkylammonium géminés.

A titre d'exemple, sont utilisables le bromure d'hexadecyltriméthylammonium, le bromure d'éthylhexadecyldiméthylammonium, le bromure d'octadecyltriméthyl ammonium, le bromure de dodecyltriméthylammonium, le bromure de didodecyldiméthylammonium. On peut également employer des tensio-actifs autres, tels que le, par exemple, triton X-1 00, le polyéthylène-oxyde (POE).

Après un temps de contact, durant lequel le milieu est agité, par exemple compris entre 5 minutes et 12 heures et de préférence entre 15 minutes et 6 heures et de manière encore plus préférée entre 15 minutes et 3 heures, l'ensemble est filtré puis lavé à l'eau distillée puis enfin séché sous air ou gaz inerte par exemple à une température comprise entre 40 et 150°C; pour une durée comprise entre 5 minutes et 24 heures et de préférence entre 30 minutes et 12 heures.

Dans le cas où le phyllosilicate n'est pas sous forme ammonium, il pourra subir préalablement tout traitement

connu de l'homme du métier de manière à obtenir le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique majoritairement sous sa forme ammonium. On peut citer à titre d'exemple, non limitatif, de traitement pour réaliser cette transformation les échanges ioniques par des solutions aqueuses d'un sel d'ammonium (nitrate d'ammonium et/ou chlorure d'ammonium).

- 5 - le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique traité selon le mode opératoire décrit dans l'étape précédente est ensuite mis au contact d'un mélange comprenant :

-i) au moins une amine primaire du type RNH_2 ou d'une amine secondaire $R'RNH$, où R et R' sont choisis avantageusement parmi l'ensemble formé par les groupements carbonés, alkyl, iso-alkyl, naphthényl, aromatique substitué ou non par d'autres groupements et pouvant contenir de 1 à 16 atomes de carbone,

-ii) au moins un alkoxyde d'un élément ou un mélange d'alkoxydes, l'élément étant choisi dans l'ensemble formé par les éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, de préférence le silicium l'aluminium, le zirconium, le titane, le vanadium, de formule générale $M(OR)_n$, où M est l'élément décrit ci-dessus, n le degré de valence dudit élément et R un groupement choisi avantageusement dans l'ensemble formé par les groupes alkyls, iso-alkyls, naphthényls et aromatiques substitués ou non. Les différents groupes -OR peuvent être identiques ou différents selon la nature du groupe R choisi dans l'ensemble défini ci-dessus.

L'ensemble est laissé en contact, de préférence sous agitation par exemple sur une durée comprise entre 5 minutes et 12 heures et de préférence entre 5 minutes et 8 heures.

-iii) le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi ponté est ensuite filtré puis séché sous air ou sous gaz inerte, par exemple à une température comprise entre 40 et 150°C, pour une durée comprise entre 5 minutes et 24 heures et de préférence entre 30 minutes et 12 heures.

[0026] Ce procédé de pontage permet d'introduire simplement et rapidement des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou d'une combinaison de ces oxydes, de préférence à base d'au moins un des composés choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 ou toute combinaison de ces derniers, lesdits piliers étant situés dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques préparés en milieu fluorure.

[0027] Pour obtenir les piliers oxydes, une étape de calcination a lieu après pontage (étape iii) à une température comprise entre 450-800°C en général. Le choix de la température dépend de la nature de l'élément du pilier.

[0028] Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique selon l'invention contient généralement au moins un élément hydro-déshydrogénant, par exemple au moins un métal du groupe VIII, de préférence un métal noble et avantageusement choisi dans le groupe formé par le Pt ou le Pd, qui est introduit par exemple par imprégnation à sec, par échange ionique ou toute autre méthode connue de l'homme du métier.

[0029] La teneur en métal ainsi introduit, exprimée en % poids par rapport à la masse de phyllosilicate engagée, est généralement inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 % et généralement de l'ordre de 0,5 % à 1 % poids.

[0030] Dans le cas du traitement d'une charge réelle le phyllosilicate selon l'invention est généralement préalablement mis en forme. Selon une première variante, le phyllosilicate peut être soumis au dépôt d'au moins un métal du groupe VIII de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium, et mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. Il peut en particulier être mélangé à une matrice, généralement amorphe, par exemple à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mis en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière. La teneur en phyllosilicate du mélange ainsi obtenu est généralement comprise entre 0,5 et 99,9 % et avantageusement comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au mélange (phyllosilicate + matrice).

[0031] Dans la suite du texte on désignera par le terme support le mélange phyllosilicate+ matrice.

[0032] La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines amorphes, la silice, l'oxyde titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon et leurs mélanges. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées.

[0033] Le métal hydrogénant du groupe VIII, avantageusement un métal noble, de préférence Pt et/ou Pd, peut également être déposé sur le support par tout procédé connu de l'homme de l'art et de préférence permettant le dépôt du métal sur le phyllosilicate. Dans le cas du platine ou du palladium, on utilise habituellement un complexe tétrammine du platine ou un complexe tétrammine du palladium, éventuellement en présence par exemple de nitrate d'ammonium (agent compétiteur). Sont également utilisables de l'acide hexachloroplatinique, de l'acide hexachloropalladique et/ou du chlorure de palladium, et éventuellement en présence d'un agent compétiteur, par exemple l'acide chlorhydrique. Le dépôt du métal (ou des métaux) du groupe VIII est suivi en général d'une calcination sous air ou oxygène, usuellement entre 300 et 600°C durant 0,5 à 10 heures, de préférence entre 350°C et 550°C durant 1 à 4 heures. On peut procéder ensuite à une réduction sous hydrogène, généralement à une température comprise entre 300 et 600°C pendant 1 à 10 heures, de préférence on opérera entre 350° et 550°C pendant 2 à 5 heures.

[0034] L'élément hydro-déshydrogénant peut également être une combinaison d'au moins un métal ou composé du

groupe VI (par exemple le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal ou composé du groupe VIII (par exemple le nickel ou le cobalt). La concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux par rapport au support, est généralement comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 7 et 30 % poids. Le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI est de préférence compris

entre 0,05 et 0,8; de préférence entre 0,13 et 0,5.

Les méthodes connues de l'homme du métier pour déposer ces métaux sont utilisables.

[0035] Ce type de catalyseur peut avantageusement contenir du phosphore, dont la teneur, exprimée en oxyde de phosphore P_2O_5 par rapport au support, sera généralement inférieure à 15 % poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

[0036] Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention sont avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement hauts dont on désire diminuer la valeur. Ce sont des charges paraffiniques qui contiennent des paraffines à plus de 10 atomes de carbone, et généralement à plus de 12 atomes de carbone, et dans le cas des charges plus lourdes des paraffines à haut poids moléculaires.

[0037] Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour traiter des charges variées allant de fractions relativement légères telles que les kérosènes et carburéacteurs jusqu'à des charges possédant des points d'ébullition plus élevés telles que les distillats moyens, les résidus sous vide, les gazoles, les distillats moyens issus du FCC (LCO et HCO) et les résidus d'hydrocraquage.

[0038] La charge à traiter est dans la majeure partie des cas une coupe de point d'ébullition initial supérieur à environ 175°C et le plus souvent une coupe C_{10}^+ . De préférence, il est traité une coupe lourde à point d'ébullition d'au moins 280°C et avantageusement à point d'ébullition d'au moins 380°C. Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté pour traiter des distillats paraffiniques tels que les distillats moyens qui englobent les gazoles, les kérosènes, les carburéacteurs, les distillats sous vide et toutes autres fractions dont le point d'écoulement et la viscosité doivent être adaptés pour rentrer dans le cadre des spécifications.

[0039] On peut citer comme exemples de charges traitables selon l'invention et à titre non limitatif, les bases pour huiles lubrifiantes, les paraffines de synthèse issues du procédé Fischer-Tropsch, les polyalphaoléfiniques à haut point d'écoulement, les huiles de synthèse etc... -Le procédé peut également s'appliquer à d'autres composés contenant une chaîne n-alcane tels que définis précédemment, par exemple des composés n-alkylcycloalcanes, ou comportant au moins un groupe aromatique.

[0040] Ainsi les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention peuvent contenir des paraffines, des oléfines, des naphtènes, des aromatiques et aussi des hétérocycles et avec une proportion importante de n-paraffines de haut poids moléculaire et de paraffines très peu branchées également de haut poids moléculaire.

[0041] Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

[0042] Ces charges peuvent présenter des teneurs en n-paraffines à plus de 10 atomes de carbone, et de paraffines à plus de 10 atomes de carbone très peu branchées, supérieures à 30 % et jusqu'à environ 90 %, voire dans certains cas supérieures à 90 % poids. Le procédé est particulièrement intéressant lorsque cette proportion est d'au moins 60 % poids.

[0043] Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère le procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 170 et 500°C et de préférence entre 180 et 470°C, avantageusement 190-450°C ;
- la pression est comprise entre 1 et 250 bar et de préférence entre 10 et 200 bar;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h^{-1} .

[0044] Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

[0045] La charge à traiter possède de préférence une teneur en composés azotés inférieure à environ 200 ppm poids et de préférence inférieure à 100 ppm poids. La teneur en soufre est inférieure à 1000 ppm poids, de préférence inférieure à 500 ppm et de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids. La teneur en métaux de la charge, tels que Ni ou V, est extrêmement réduite, c'est-à-dire inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée inférieure à 10 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 2 ppm poids. Cette charge a donc le plus souvent subi un préalablement hydrotraitement au procédé selon l'invention.

[0046] Ainsi, l'utilisation des phyllosilicates 2 : 1 dioctaédriques à grande distance réticulaire ici décrite permet d'obtenir des huiles à bons points d'écoulement (et en général ayant un VI d'au moins 95 ou même 115) et des gazoles à point d'écoulement amélioré.

EP 1 176 188 A1

Exemple 1 : Préparation d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ponté (PDP1), qui est de type beidellite sous forme solide, entrant dans la composition du catalyseur C1.

[0047] Pour cette préparation à 36g d'eau distillée, on ajoute successivement et conformément au 10 indications fournies :

- 0,31 g du sel NaF (Prolabo) sous agitation modérée,
- 0,66 g de l'acide HF à 40% (Fluka),
- 2,35 g de l'oxyhydroxyde AlOOH hydraté (Catapal B Vista) sous agitation vigoureuse,
- 2,50 g de l'oxyde SiO₂ pulvérulent (Aerosil 130 de Degussa), sous agitation modérée.

[0048] La composition de l'hydrogel ainsi préparé, rapportée à une mole de l'oxyde SiO₂ est 1,0 SiO₂; 0,382 Al₂O₃; 0,177 NaF; 0,20 HF; 48 H₂O soit en terme de rapport molaire :

$$\text{Si/Al} = 1,309$$

$$\text{Na+ / Si} = 0,177$$

$$\text{F/Si} = 0,377$$

$$\text{HF/Si} = 0,20$$

$$\text{H}_2\text{O/Si} = 48$$

[0049] Cette composition ne tient pas compte de l'eau apportée par la source d'aluminium et par l'acide HF.

[0050] L'hydrogel obtenu est mûri 4 heures à température ambiante (20°C) sous agitation modérée.

Le pH est alors voisin de 5.

[0051] La cristallisation s'effectue ensuite dans un autoclave en acier, chemisé par un revêtement de polytétrafluoroéthylène (Teflon), d'une contenance de 120 ml, à 220°C, sous pression autogène durant 168 heures sans agitation. L'autoclave est ensuite refroidi à l'air ambiant. Le pH de fin de synthèse est d'environ 4.

[0052] Le produit est ensuite récupéré, filtré et lavé abondamment à l'eau distillée. Il est alors séché à 40-50°C durant 24 heures. Au bout de ces 24 heures, le produit obtenu, à 50% d'humidité relative, est caractérisé par son diagramme de diffraction des rayons X indiqué ci-après :

$D_{hkl} (10^{-10}\text{m})$	I/I_0
12,42	100
6,22	6
4,46	55
2,55	21
2,48	15
2,25	2
2,22	3,5
1,74	5
1,73	6
1,69	13
1,66	7

EP 1 176 188 A1

(suite)

$D_{hkl} (10^{-10}m)$	I/I ₀
1,62	2
1,49	20

[0053] La teneur pondérale en fluor du phyllosilicate obtenu est de 3,15%. Un signal à -133 ppm est présent dans le spectre de RMN, obtenu avec rotation à l'angle magique, du ^{19}F du phyllosilicate préparé selon cet exemple.

Le solide ainsi préparé est alors soumis à trois échanges ioniques successifs par une solution de nitrate d'ammonium de manière à obtenir la forme NH_4^+ du phyllosilicate. Pour cela, 10 grammes du phyllosilicate préparé précédemment sont mis en suspension dans 250 ml d'une solution molaire de nitrate d'ammonium, puis agités sous reflux durant 2 heures. Le solide est ensuite filtré, lavé. Ce cycle de traitement est reproduit encore deux fois supplémentaires. Le solide obtenu est ensuite séché à 60°C durant 10 heures.

Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PD1. Ce dernier va ensuite subir une étape de pontage selon le mode opératoire décrit ci-après.

[0054] 8 g du phyllosilicate 2:1 dioctaédriques ainsi préparé et dénommé PD1 et sous forme NH_4 , sont mis en suspension dans 80 ml d'une solution de chlorure d'hexadecyltriméthylammonium (CTMA-Cl) de concentration 0,1 M. Après une heure d'agitation à température ambiante, l'ensemble est filtré, lavé avec deux fois 200 ml d'eau distillée puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon PD1 traité au CTMA précédemment est mis en suspension dans un mélange composé de 4,48 g d'octylamine ($C_8H_{17}NH_2$) et de 60,32g de tétraorthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$. Après 30 minutes d'agitation, l'ensemble est filtré et puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon est ensuite calciné à 530°C durant 3 heures sous air puis 2 heures sous oxygène pur.

La d_{001} de l'échantillon après calcination est de $34,6 \cdot 10^{-10}$ m (3,46 nm) et sa surface spécifique est de 390m²/g.

[0055] Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PDP1.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur C1

[0056] Le phyllosilicate 2:1 dioctaédriques PDP1 tel que décrit dans l'exemple 1 est malaxé 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. La teneur en argile pontée dans le support (phyllosilicate + matrice) est de 50% poids.

[0057] Une imprégnation à sec avec une solution du sel de platine $Pt(NH_3)_4Cl_2$ est réalisée de telle manière à obtenir une teneur en platine sur le support de 0,6 % poids. Le catalyseur ainsi obtenu est dénommé C1.

Exemple 3 : Préparation d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ponté PDP2, qui est un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique sous forme ammonium, entrant dans la composition du catalyseur C2.

[0058] Pour cette préparation, à 36g d'eau distillée, on ajoute successivement et conformément aux indications fournies :

- 0,385 g du sel NH_4F (Prolabo) sous agitation modérée,
- 0,312 g de l'acide HF à 40% (Fluka),
- 2,71 g de l'oxyhydroxyde hydraté $AlOOH$ (Catapal B Vista) sous agitation vigoureuse,
- 2,50 g de l'oxyde SiO_2 pulvérulent (Aerosil 130 de Degussa), sous agitation modérée.

[0059] La composition de l'hydrogel ainsi préparé, rapportée à une mole de l'oxyde SiO_2 est 1,0 SiO_2 ; 0,44 Al_2O_3 ; 0,25 NH_4F ; 0,15 HF ; 48 H_2O soit en termes de rapport molaire :

Si/Al = 1,136
 NH_4^+/Si = 0,25
 F/Si = 0,40
 HF/Si = 0,15
 H_2O/Si = 48

[0060] Cette composition ne tient pas compte de l'eau apportée par la source d'aluminium et par l'acide HF. L'hydrogel ainsi obtenu est mûri 4 heures à la température ambiante (200°C) sous agitation modérée. Le pH est alors

voisin de 5.

La cristallisation s'effectue ensuite dans un autoclave en acier, chemisé par un revêtement Teflon, d'une contenance de 120 ml, à 220°C, sous pression autogène durant 168 heures sans agitation. L'autoclave est ensuite refroidi à l'air ambiant. Le pH de fin de synthèse est d'environ 5,5.

[0061] Le produit est ensuite récupéré, filtré et lavé abondamment à l'eau distillée. Il est alors séché à 40-50°C durant 24 heures. Au bout de ces 24 heures, le produit obtenu, à 50% d'humidité relative, est caractérisé par son diagramme de diffraction des rayons .

D_{hkl} (10^{-10}m)	I/I ₀
10,87	73
5,32	12
4,46	100
2,58	30
2,56	43
2,2	46
2,1	77
2,0	77
1,69	11
1,49	22

[0062] La teneur pondérale en fluor du phyllosilicate obtenu est de 2,9%. Un signal à -133 ppm est présent dans le spectre de RMN, obtenu par rotation à l'angle magique, du ^{19}F du phyllosilicate préparé selon cet exemple.

[0063] Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PD2. Ce dernier va ensuite subir une étape de pontage selon le mode opératoire décrit ci-après.

8 g du phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé et dénommé PD2 et sous forme ammonium, sont mis en suspension dans 80 ml d'une solution de chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTMA-Cl) de concentration 0,1 M. Après une heure d'agitation à température ambiante, l'ensemble est filtré, lavé avec deux fois 200 ml d'eau distillée puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon PD2 traité au CTNIA précédemment est mis en suspension dans un mélange composé de 4,48g d'octylamine ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$) et de 60,32g de tétraorthosilicate d'éthyle ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) et 2,96g d'isopropoxide d'aluminium. Après 30 minutes d'agitation, l'ensemble est filtré et puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon est ensuite calciné à 530°C durant 3 heures sous air puis 2 heures sous oxygène pur.

La d_{001} de l'échantillon après calcination est de $31,2 \cdot 10^{-10}$ m (3,12 nm) et une surface spécifique de 375 m²/g.

Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PDP2

Exemple 4 : Préparation du catalyseur C2

[0064] Le catalyseur C2 est préparé selon le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 2 mais en utilisant cette fois le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique PDP2.

La teneur pondérale en argile pontée (phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ponté) dans l'ensemble du catalyseur est de 60 % et la teneur en palladium introduit sur le support par imprégnation à sec est de 0,55% poids.

Exemple 5 : Evaluation des catalyseurs C1 et C2 sur un résidu d'hydrocraquage

[0065] Les catalyseurs C1 et C2 ont été évalués pour traiter un résidu d'hydrocraquage issu d'un distillat sous vide.

Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes :

[0066]

Teneur en soufre (ppm poids)	13
Teneur en azote (ppm poids)	2

EP 1 176 188 A1

(suite)

Point d'écoulement (°C)	+ 37
Point initial	277
10%	343
50%	410
90%	463
Point final	538

Les catalyseurs C1 et C2 dont la préparation est décrite respectivement dans les exemples 1 et 2 est utilisé pour préparer une huile de base à partir de la charge décrite ci-dessus.

Le catalyseur est préalablement réduit sous hydrogène à 450°C avant le test catalytique in situ dans le réacteur. Cette réduction s'effectue par paliers. Elle 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 ce protocole de réduction, le débit d'hydrogène est de 1 000 litres d'H₂ par litre de catalyseur.

Dans le cas du catalyseur C1, la réaction a lieu à 275°C, sous une pression totale de 12 MPa, une vitesse volumique horaire 1 h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 1000 litres d'H₂ par litre de charge. Dans le cas du catalyseur C2, la réaction a lieu à 285°C, les autres conditions opératoires étant par ailleurs identiques à celles utilisées pour tester le catalyseur C2.

[0067] Les caractéristiques de l'huile obtenue sont reportées dans le tableau ci-après.

	Catalyseur C1	Catalyseur C2
Indice de Viscosité VI	118	121
Point d'écoulement	-13°C	-15°C
Rendement Huile (% poids)	68	72

[0068] Ces exemples montrent tout l'intérêt à utiliser des catalyseurs selon l'invention, qui permettent d'abaisser le point d'écoulement de la charge initiale, dans ce cas un résidu d'hydrocraquage, tout en conservant un haut indice de viscosité (VI).

Revendications

- Procédé pour l'amélioration du point d'écoulement de charges hydrocarbonées contenant des paraffines à plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge est mise au contact d'un catalyseur contenant au moins un phyllosilicate 2 :1 dioctaédrique et au moins un élément hydro-déshydrogénant sous forme métallique.
- Procédé selon la revendication 1 dans lequel le phyllosilicate présente une distance réticulaire d'au moins 2,00x10⁻⁹ m et comprend dans l'espace interfoliaire des piliers à base d'au moins un oxyde d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA.
- Procédé selon la revendication 2 dans lequel les piliers sont à base d'au moins un des oxydes choisi dans le groupe formé par SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le phyllosilicate contient du fluor.
- Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 dans lequel la distance réticulaire est d'au moins 2,65 x 10⁻⁹ m.
- Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 dans lequel la distance réticulaire est d'au moins 3,0 x 10⁻⁹ m.
- Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel la distance réticulaire est d'au moins 3,3 x 10⁻⁹ m.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur comprend également au moins une

matière choisie dans le groupe formé par l'alumine, le silice, la magnésie, l'oxyde de titane, le zircon, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, l'oxyde de bore, le charbon.

5 **9.** Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'éléments hydro-déshydrogénant est un métal noble du groupe VIII.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'élément est choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium.

10 **11.** Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le procédé opère à 170-500°C, sous 1-250 bars, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-100 h⁻¹, et en présence de 50-2000 litres d'hydrogène par litre de charge.

15 **12.** Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge est choisie dans le groupe formé par les kérosènes, les carburéacteurs, les distillats moyens, les résidus sous vide, les gazoles, les distillats moyens issus de FCC, les résidus d'hydrocraquage, les bases huiles, les paraffines de synthèse issues du procédé Fisher-Tropche, les polyalphaoléfines, les huiles de synthèse, les composés n-alkylcycloalcanes.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 1753

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.7)
A	FR 2 771 308 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 28 mai 1999 (1999-05-28) * le document en entier *	1-12	C10G45/60
D,A	FR 2 673 930 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 16 septembre 1992 (1992-09-16) * le document en entier *	1-12	
A	US 5 023 221 A (OCCELLI MARIO L) 11 juin 1991 (1991-06-11) * le document en entier *	1-12	
A	WO 98 04345 A (SHELL INT RESEARCH) 5 février 1998 (1998-02-05) * page 8, ligne 2 - ligne 5; revendications 1-14 *	1-12	
A	US 5 997 725 A (BENAZZI ERIC ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07) * le document en entier *	1-12	
A	EP 0 811 671 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 10 décembre 1997 (1997-12-10) * le document en entier *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 3 décembre 2001	Examineur Michiels, P
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 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 1753

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

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

03-12-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2771308	A	28-05-1999	FR	2771308 A1	28-05-1999
			US	6191333 B1	20-02-2001
FR 2673930	A	18-09-1992	FR	2673930 A1	18-09-1992
			DE	69213058 D1	02-10-1996
			DE	69213058 T2	16-01-1997
			EP	0503995 A1	16-09-1992
US 5023221	A	11-06-1991	US	5076907 A	31-12-1991
WO 9804345	A	05-02-1998	AU	725317 B2	12-10-2000
			AU	3770997 A	20-02-1998
			BR	9710608 A	17-08-1999
			CA	2261738 A1	05-02-1998
			CN	1275928 A	06-12-2000
			CZ	9900265 A3	15-12-1999
			WO	9804345 A1	05-02-1998
			EP	0958047 A1	24-11-1999
			JP	2000515914 T	28-11-2000
			NO	990411 A	28-01-1999
			PL	331383 A1	05-07-1999
			TR	9900179 T2	21-04-1999
US 5997725	A	07-12-1999	FR	2745203 A1	29-08-1997
			EP	0792686 A1	03-09-1997
EP 0811671	A	10-12-1997	AU	722934 B2	17-08-2000
			AU	2465197 A	11-12-1997
			CA	2204270 A1	04-12-1997
			EP	0811671 A2	10-12-1997
			JP	10060454 A	03-03-1998
			NO	972508 A	05-12-1997
			US	6077419 A	20-06-2000

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82