

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 733 701

②1 N° d'enregistrement national : **95 05463**

⑤1 Int Cl⁶ : B 01 J 37/02, C 07 C 5/27, 11/02(B 01 J 37/02, 29:06, 29:85)

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.05.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 08.11.96 Bulletin 96/45.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : BENAZZI ERIC, GUISET MICHEL,
TRAVERS CHRISTINE, GNEP NGI SUOR et ANDY
PATRICIA.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 PROCÉDE DE PRETRAITEMENT SELECTIVANT DE TAMIS MOLECULAIRE ET PROCÉDE D'ISOMERISATION SQUELETTALE DES OLEFINES LINEAIRES AVEC LE TAMIS PRETRAITE.

⑤7 Le procédé de prétraitement consiste à mettre au contact le tamis moléculaire présentant une taille de pores de 0,4 à 0,8 nm, avec au moins une molécule hydrocarbonée ayant de 4 à 20 atomes de carbone, à une vitesse spatiale de 0,1-45h⁻¹, une température de 300-550°C, une pression de 0,1-1Mpa, pendant 0,5-48 h. de façon à déposer du coke dans lesdits pores. Le procédé s'applique particulièrement bien aux tamis monodimensionnels. Il est de préférence effectué en dehors de la zone de réaction. Le tamis obtenu est utilisable dans un procédé d'isomérisation squelettale des oléfines linéaires.

FR 2 733 701 - A1



L'invention concerne un procédé de prétraitement sélectivant par cokage de tamis moléculaires présentant une taille de pores comprise entre 0,4 et 0,8 nm.

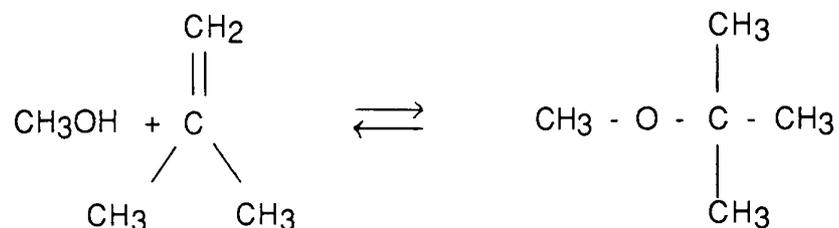
- 5 L'invention concerne également un procédé d'isomérisation squelettale d'oléfines linéaires utilisant le tamis obtenu par ledit procédé de prétraitement.

10 La réduction des alkyles de plomb dans les essences a conduit le raffineur à envisager depuis quelques années, l'incorporation à l'essence de différents composés et en particulier, des alcools et des éthers, permettant d'augmenter l'indice d'octane. Outre le méthanol qui est l'un des plus intéressants additifs connu, le MTBE (méthyl-tertio-butyl éther), possède des propriétés antidétonantes permettant l'amélioration de la qualité des
15 essences et l'augmentation de leur indice d'octane, augmentation supérieure à celle obtenue avec le méthanol. Le MTBE possède également de nombreux autres avantages tels que :

- un point d'ébullition correspondant à celui des composants de
20 l'essence qui présentent les plus faibles propriétés antidétonantes,
- une tension de vapeur compatible avec les composants précités,
- un excellent point de congélation,
- une solubilité dans l'eau faible,
- une miscibilité complète avec les hydrocarbures etc.

25

Le MTBE est généralement obtenu à partir d'isobutène et de méthanol d'après la réaction suivante :



30

L'isobutène est généralement contenu dans les coupes oléfiniques C₃-C₄, issues des effluents du craquage catalytique, du vapocraquage, du craquage thermique et du procédé de viscoréduction. Cependant les quantités d'isobutène fournies par ces différents procédés ne sont pas
5 suffisantes pour permettre un large développement du procédé de production de MTBE.

C'est pourquoi, il a été proposé, afin de produire de plus grandes quantités d'isobutène, d'isomériser complètement ou presque, les butènes contenus
10 dans les effluents des procédés cités ci-dessus en isobutènes.

De nombreux procédés associés à de nombreux catalyseurs ont été proposés dans la littérature.

15 Les catalyseurs utilisés sont généralement à base d'alumine ou bien de tamis moléculaires.

De nombreux catalyseurs d'isomérisation des oléfines, plus précisément du butène en isobutène, incorporent dans leur formulation des tamis
20 moléculaires possédant des réseaux microporeux bi-ou tridimensionnels dont les canaux sont interconnectés. Ces tamis peuvent être associés à une fonction métallique "hydrogénante" telle que le platine, le palladium ou le gallium. Les gros inconvénients de ce type de catalyseur sont :

25 - une désactivation due à la formation d'une importante quantité de coke,
- la formation de produits indésirables tels que des dimères et trimères des butènes ainsi que des aromatiques.

30 Le terme tamis moléculaire désigne les zéolithes c'est-à-dire les aluminosilicates microporeux cristallisés, synthétiques ou naturels, mais aussi d'autres tamis moléculaires tels que les silicoaluminophosphates SAPO
35 (USP 4440871), les aluminophosphates et leurs dérivés intégrant un métal

c'est-à-dire les MeAPO et ELAPO ainsi que les silicoalumino-phosphates intégrant un métal c'est-à-dire les MeAPSO, ELAPSO.

5 Plus récemment, il a été montré que des zéolithes ou tamis moléculaire possédant un réseau microporeux monodimensionnel dont l'ouverture de pores est supérieure à 0,42 nm et inférieur à 0,7 nm, (brevets EP-A-523838, EP-A-501577 peuvent constituer les phases actives de catalyseurs d'isomérisation squelettale des oléfines linéaires.

10 Les structures qui sont citées dans les brevets mentionnés ci-dessus sont la ferriérite, la SAPO-11 et une mordénite échangée au magnésium.

15 Lors de recherches visant à améliorer les performances de ces catalyseurs, il a été découvert de façon surprenante qu'un tamis moléculaire possédant de préférence un réseau microporeux monodimensionnel, tamis dont la taille de pores est comprise entre 0,4 et 0,8 nm, auquel on fait subir dans des conditions précises un prétraitement cokant permettant de réaliser un bouchage partiel voire presque total du volume microporeux, conduit à une sélectivité améliorée en iso-oléfine
20 (isobutène par exemple) lors de l'isomérisation squelettale des oléfines des (n-butènes par exemple). Ces catalyseurs montrent également de bonnes stabilités catalytiques.

25 Un objet de l'invention est un procédé pour le prétraitement sélectivant de tamis moléculaire présentant une taille de pores comprise entre 0,4 nm et 0,8 nm, dans lequel ledit tamis est mis au contact d'au moins un molécule hydrocarbonée ayant de 4 à 20 atomes de carbone, à une vitesse spatiale de $0,1-45h^{-1}$, une température de 300-550 °C, sous une pression de 0,1-1MPa, pendant 0,5-48h, de façon à déposer du coke dans lesdits pores
30 dudit tamis.

35 La présente invention concerne avantageusement un procédé de prétraitement de tamis moléculaires dont la taille de pore est comprise entre 0,4 nm et 0,7 nm, et qui de préférence possèdent un réseau microporeux monodimensionnel. Parmi les tamis moléculaires qui peuvent

être traités selon le procédé conforme à l'invention, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs et non exhaustifs les structures suivantes; la Ferrierite (de type structural FER), le SAPO-31, le SAPO-11 (de type structural AEL), Theta-1 (de type structural TON), EU-1 (de type structural EUO), ZSM-12 (de type structural MTW), la ZSM-23 (de type structural MTT), la zéolite oméga et la mordénite.

Le tamis moléculaire est traité avant (préféré) ou après mise en forme dans une matrice choisie dans le groupe formé de préférence par l'alumine, la magnésie, la silice alumine, les argiles naturelles (kaolin, bentonite) et par des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification.

Le tamis peut également être utilisé tel que, sans matrice.

Des éléments des divers groupes de la classification périodique peuvent éventuellement avoir été introduits.

Le prétraitement cokant du tamis moléculaire mise en forme avec un liant ou non est réalisé par introduction d'au moins une molécule hydrocarbonée ayant 4 à 20 atomes de carbone et de préférence 4 à 12, de préférence choisie dans le groupe formé par les monooléfines, les polyoléfines ou les alcanes, et de préférence les alcanes ayant 4 à 12 atomes de carbone. La taille de cette molécule lui permet de pénétrer à l'intérieur de la microporosité du tamis.

Le prétraitement peut également s'effectuer par introduction de la charge à convertir si celle-ci contient la(les) molécule(s) citée(s). Ce prétraitement peut s'effectuer alors avantageusement avant le démarrage proprement dit de la réaction de conversion.

C'est le cas pour l'isomérisation des oléfines linéaires.

Le procédé a lieu à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 45 h⁻¹ et de préférence entre 0,5 et 25 h⁻¹ et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 10 h⁻¹, à une température comprise entre 300 et 550 °C et de préférence

entre 400 et 550 °C et avantageusement plus de 450 °C à 550 °C, pendant une durée comprise entre 0,5 h et 48 h, de préférence entre 0,5 h et 24 h, sous une pression de 0,1-1MPa.

- 5 Avantageusement, la charge utilisée pour le prétraitement, et contenant au moins une molécule hydrocarbonée de 4 à 20 atomes de carbone, est diluée par exemple dans un gaz inerte (azote etc.).

- 10 Après ce traitement, la teneur en coke du tamis moléculaire est telle que le volume poreux accessible à l'azote et mesuré par adsorption d'azote, est compris entre 3 et 30 % du volume poreux du tamis de départ non coké, de préférence entre 5 et 20% et de manière encore plus préférée entre 5 et 15% du volume poreux du tamis moléculaire de départ non coké.

- 15 Ce prétraitement conduit à une augmentation considérable de la sélectivité du catalyseur en particulier pour l'isomérisation squelettale des oléfines. Cette augmentation de sélectivité provient d'une diminution très marquée des rendements en produits issus de la dismutation de l'oléfine de la charge ainsi que des produits paraffiniques qui résultent d'un transfert
20 d'hydrogène des précurseurs de coke au réactif. Par ailleurs, l'activité du tamis moléculaire est peu modifiée par le prétraitement selon l'invention.

- 25 Ce procédé permet également d'obtenir des performances améliorées en particulier au niveau et de la stabilité du tamis et/ou du catalyseur.

- 30 Le procédé ici décrit peut être effectué de préférence à l'intérieur de la zone de réaction, dans une pré-zone de réaction au mieux dans une installation particulière dotée des équipements nécessaires. Il peut également être mis en oeuvre dans la zone de réaction.

- 35 Un autre objet de l'invention est un procédé pour l'isomérisation squelettale d'une charge contenant des hydrocarbures oléfiniques linéaires ayant de 4 à 20 atomes de carbone, dans lequel la charge est mise au contact du catalyseur à une température de 150-500 °C, une pression de 0,01-1MPa, une vitesse spatiale de 0,1-10h⁻¹, ledit catalyseur

comprenant un tamis moléculaire prétraité selon le procédé précédemment décrit.

5 La charge à isomériser est mise au contact du catalyseur à une température comprise entre 150 °C et 500 °C et de préférence entre 150-450 °C en particulier lorsqu'elle est constituée de butènes et/ou de pentènes) à une pression comprise entre 0,01 et 1MPa absolus (et préférentiellement entre 0,01 et 0,5MPa absolus en particulier lorsque la charge est constituée de butènes et/ou de pentènes). La vitesse spatiale
10 est comprise entre 0,1 et 10 h⁻¹ exprimée en volume de charge oléfinique par volume de catalyseur et par heure (et de manière préférée entre 0,5 et 6 h⁻¹ notamment lorsque la charge est constituée de butènes et/ou de pentènes).

15 Dans le procédé suivant l'invention, il est possible d'isomériser une coupe C₄ oléfinique seule (après avoir enlevé la coupe C₃), la totalité de la coupe C₃-C₄ oléfinique, ou plus généralement des hydrocarbures oléfiniques linéaires contenant de 4 à 20 atomes de carbone par molécule.

20 Le catalyseur contient de 5-100% de tamis et de préférence 10-90 % poids de tamis, et avantageusement 20-80 %, la matrice étant de préférence l'alumine.

Les performances en isomérisation sont exprimées par :

25

1/ la conversion des butènes

$$C = \frac{S(\%n \text{ butènes}) \text{ charge} - S(\% n \text{ butènes}) \text{ effluent}}{S(\% n\text{-butènes}) \text{ charge}} \times 100$$

30 2/ la sélectivité en isobutène

$$S = \frac{(\% \text{ isobutène}) \text{ effluent} - (\% \text{ isobutène}) \text{ charge}}{S(\% n\text{-butènes}) \text{ charge} - S(\% n \text{ butènes}) \text{ effluent}} \times 100$$

3/ le rendement en isobutène

$$R = C \times S / 100$$

- 5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 : Catalyseur 1 conforme à l'invention

10 10g de ferrierite de taille de pores 0,42 nm x 0,54 nm et 0,35 nm x 0,48 nm, synthétisée selon le mode opératoire décrit dans les brevets US-4,853,203 et US-4,982,046 qui a été mise sous forme acide et dont le rapport Si/Al atomique est de 13,8 sont pastillés, puis tamisés pour obtenir une fraction dont le diamètre est compris entre 0,2 et 0,5 mm, puis 5g de ferrierite pastillée et tamisée sont introduits dans un réacteur tubulaire afin d'être
15 mis en oeuvre en lit fixe.

Cette ferrierite subit alors un alors une calcination sous air sec durant 4 heures à 550°C puis un prétraitement cokant lui est appliqué. Ce prétraitement consiste à réaliser une introduction de n-butènes (qui
20 constituent également la charge à isomériser) à une température de 500°C durant 2 heures. Les n-butènes sont introduits dilués dans l'azote aux pressions partielles suivantes $P_{n\text{-butènes}} = 0,2$ bar et $P_{N_2} = 0,8$ bar avec une vitesse spatiale de 2 grammes de n-butènes par gramme de ferrierite et par heure (2h-1).
25

Puis la température du réacteur est abaissée à 350°C, qui est la température de la réaction d'isomérisation des n-butènes et la pph maintenue à 2 h-1.

30 La conversion des n-butènes, les sélectivités et rendements en isobutène sont alors mesurés au bout de 1 heure d'injection de n-butènes et sont reportés dans le tableau 1.

35 On a pu vérifier des résultats similaires sur un catalyseur constitué de 80% pds de la zéolite utilisée dans cet exemple et de 20% pds d'alumine.

Exemple 2 : Catalyseur 2 non conforme à l'invention

La même ferrierite que celle utilisée dans l'exemple 1 est mise en oeuvre de la même façon dans réacteur à lit fixe et calcinée à 550°C durant 4 heures.

Puis, elle subit un prétraitement consiste à réaliser une introduction des n-butènes à isomériser à une température de 120°C durant 2 heures. Les n-butènes sont introduits dilués dans l'azote aux pressions partielles suivantes $P_{n\text{-butènes}} = 0,2$ bar et $P_{N_2} = 0,8$ bar avec une vitesse spatiale de 2g de n-butènes par g de ferrierite et par heure (2h-1).

Puis la température du réacteur est augmentée à 350°C, qui est la température de la réaction d'isomérisation des n-butènes et la pph maintenue à 2 h-1.

La conversion des n-butènes, les sélectivités et rendements en isobutène sont alors mesurés au bout de 1 heure d'injection de n-butènes et sont reportés dans le tableau 1.

20

Tableau 1

	Conversion n-butènes (% poids)	Sélectivité en isobutène (% poids)	Rendement en isobutène (% poids)
Exemple 1 conforme à l'invention	45	90	40,5
Exemple 2 non conforme à l'invention	50	60	30

Ce tableau met bien en évidence l'influence du prétraitement selon l'invention de la Ferrierite sur les sélectivités et les rendements en isobutène qui sont dans ce cas plus élevés que lorsqu'aucun prétraitement, selon l'invention, n'est appliqué.

25

Exemple 3 : Catalyseur 3 conforme à l'invention

10g de zéolithe ZSM-23 de type structural MTT, synthétisée selon le mode
opérateur décrit dans le brevet EP-A-347273, qui a été mise sous forme
5 acide et dont le rapport Si/Al atomique est de 50 sont pastillés, puis
tamisés pour obtenir une fraction dont le diamètre est compris entre 0,2 et
0,5 mm, puis 5g de ZSM-23 pastillée et tamisée sont introduits dans un
réacteur tubulaire afin d'être mis en oeuvre en lit fixe.

10 Cette zéolithe ZSM-23 subit alors une calcination sous air sec durant 4
heures à 550°C puis un prétraitement cokant lui est appliqué. Ce
prétraitement consiste à réaliser une introduction des n-butènes à
isomériser à une température de 500°C durant 2 heures. Les n-butènes
sont introduits dilués dans l'azote aux pressions partielles suivantes P_{n-}
15 P_{n-} butènes = 0,2 bar et P_{N_2} = 0,8 bar avec une vitesse spatiale de 2g de n-
butènes par g de ferrierite et par heure (2h-1).

Puis la température du réacteur est abaissée à 350°C, qui est la
température de la réaction d'isomérisation des n-butènes et la pph
20 maintenue à 2 h-1.

La conversion des n-butènes, les sélectivités et rendements en isobutène
sont alors mesurés au bout de 1 heure d'injection de n-butènes et sont
reportés dans le tableau 2.

25

On a pu vérifier des résultats similaires sur un catalyseur constitué de 80 %
pds de la zéolithe utilisée dans cet exemple et de 20 % pds d'alumine.

Exemple 4 : Catalyseur 4 non conforme à l'invention

30

La même zéolithe ZSM-23 que celle utilisée dans l'exemple 3 est mise
oeuvre de la même façon dans un réacteur à lit fixe et calcinée à 550°C
durant 4 heures.

Puis, elle subit un prétraitement qui consiste à réaliser une introduction des n-butènes à isomériser à une température de 150°C durant 2 heures. Les n-butènes sont introduits dilués dans l'azote aux pressions partielles suivantes $P_{n\text{-butènes}} = 0,2$ bar et $P_{N_2} = 0,8$ bar avec une vitesse spatiale de 2g de n-butènes par g de ferrierite et par heure (2h-1).

Puis la température du réacteur est augmentée à 350°C, qui est la température de la réaction d'isomérisation des n-butènes et la pph maintenue à 2 h-1.

La conversion des n-butènes, les sélectivités et rendements en isobutène sont alors mesurés au bout de 1 heure d'injection de n-butènes et sont reportés dans le tableau 2.

15 Tableau 2

	Conversion n-butènes (% poids)	Sélectivité en isobutène (% poids)	Rendement en isobutène (% poids)
Exemple 3 conforme à l'invention	46	40	18,4
Exemple 4 non conforme à l'invention	52	20	10,4

Ce tableau met bien en évidence l'influence du prétraitement selon l'invention de la ZSM-23 sur les sélectivités et les rendements en isobutène qui sont dans ce cas plus élevés que lorsqu'aucun prétraitement n'est appliqué.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour le prétraitement sélectivant de tamis moléculaire présentant une taille de pores comprise entre 0,4 nm et 0,8 nm, dans lequel ledit tamis est mis au contact d'au moins une molécule hydrocarbonée ayant de 4 à 20 atomes de carbone, à une vitesse spatiale de 0,1-45 h⁻¹, une température de 300-550°C, sous une pression de 0,1-1MPa, pendant 0,5-48h, de façon à déposer du coke dans lesdits pores dudit tamis.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la molécule hydrocarbonée possède 4 à 12 atomes de carbone.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la molécule hydrocarbonée est choisie dans le groupe formé par les monooléfines, les polyoléfines et les alcanes.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la molécule hydrocarbonée est diluée dans un gaz inerte.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température est comprise entre 400-550°C, la pression entre 0,1 -1MPa, la vitesse spatiale entre 0,5-25 h⁻¹ et la durée entre 0,5-24 h.
6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le tamis présente une taille de pore comprise entre 0,4 nm et 0,7 nm.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis présente un réseau microporeux monodimensionnel.
- 8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis moléculaire est choisi dans le groupe formé par la ferriérite, SAPO-31, SAPO-11, Theta-1, EU-1, ZSM-12, ZSM-23, la zéolite oméga, la mordénite.

- 9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis est prétraité avant sa mise en forme dans une matrice.
- 10 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le
5 tamis est prétraité après sa mise en forme dans une matrice.
- 11 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tamis est prétraité à l'extérieur de la zone de réaction.
- 10 12 - Procédé pour l'isomérisation squelettale d'une charge contenant des hydrocarbures oléfiniques linéaires ayant de 4 à 20 atomes de carbone, dans lequel la charge est mise au contact du catalyseur à une température de 150-500 °C, une pression de 0,01-1 MPa, une vitesse spatiale de 0,1-10h⁻¹, ledit catalyseur comprenant un tamis moléculaire prétraité selon
15 l'une des revendications 1 à 10.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 508 836 (HAAG WERNER O ET AL) 2 Avril 1985 * revendications 1,16,17 * * exemple 1 *	1,2,8,10
X	US-A-5 234 875 (HAN SCOTT ET AL) 10 Août 1993 * revendications 1-10 *	1-3,5,8
Y	---	12
Y	EP-A-0 111 808 (BAYER AG) 27 Juin 1984 * revendications 1,5 *	12
A	EP-A-0 134 076 (MOBIL OIL CORP) 13 Mars 1985	
A	US-A-5 158 670 (CODY IAN A ET AL) 27 Octobre 1992 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 Février 1996		Thion, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 01.82 (POMC13)