

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.09.99.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.04.01 Bulletin 01/14.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

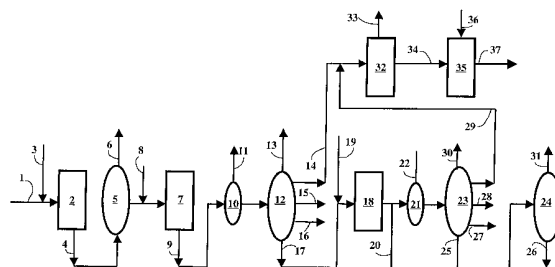
⑦② Inventeur(s) : BENAZZI ERIC, BIGEARD PIERRE
HENRI, MARCHAL-GEORGES NATHALIE et CSERI
TIVADAR.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCEDE DE PRODUCTION D'ESSENCES A INDICE D'OCTANE AMELIORE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour la production
d'essences à indice d'octane amélioré, accompagné éven-
tuellement de production d'huiles et/ ou de distillats moyens,
par conversion - hydroisomérisation des paraffines de la
charge sur un catalyseur contenant au moins un métal no-
ble déposé sur un support acide amorphe; sur la coupe es-
sence obtenue (par exemple par distillation) les
isoparaffines sont séparées et les paraffines normales et
éventuellement les paraffines monobranchées contenues
dans l'effluent résultant sont isomérisées sur un catalyseur
contenant au moins un métal hydro-déshydrogérant et au
moins un solide acide. L'ensemble des flux chargés en iso-
paraffines présentant un indice d'octane amélioré est en-
voyé au pool essence.



La présente invention a pour objet un procédé amélioré de fabrication d'essence à indice d'octane amélioré à partir de charges hydrocarbonées et de préférence à partir des charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer Tropsch, avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité (c'est-à-dire possédant un faible point d'écoulement et un indice de cétane élevé pour les gasoils) et d'huiles.

Art antérieur

La prise en compte de contraintes environnementales accrues entraîne la suppression des composés du plomb dans les essences, effective aux Etats-Unis et au Japon et en voie de généralisation en Europe. Dans un premier temps, les composés aromatiques, constituants principaux des essences de reformage, les isoparaffines produites par alkylation aliphatique ou isomérisation d'essences légères ont compensé la perte d'octane résultant de la suppression du plomb dans les essences.

Par la suite, des composés oxygénés tels le Méthyl Tertiobutyl Ether (MTBE) ou l'Ethyl Tertiobutyl Ether (ETBE) ont été introduits dans les essences. Plus récemment, la toxicité reconnue de composés tels les aromatiques, en particulier le benzène, les oléfines et les composés soufrés, ainsi que la volonté de diminuer la pression de vapeur des essences, ont entraîné aux Etats-Unis la production d'essences reformulées. Par exemple, les teneurs maximales en oléfines, composés aromatiques et en benzène dans les essences distribuées en Californie en 1996 sont respectivement de 6 % vol., 25 % vol. et 1% vol. En Europe, les spécifications sont moins sévères, néanmoins la tendance prévisible est une réduction semblable des teneurs maximales en benzène, en composés aromatiques et en oléfines dans les essences produites et commercialisées.

Les pools essences comprennent plusieurs composants. Les composants majoritaires sont l'essence de reformage, qui comprend habituellement entre 60 et 80 % vol. de composés aromatiques, et les essences de FCC qui contiennent typiquement 35% vol. d'aromatiques mais apportent la majorité des composés oléfiniques et soufrés présents dans les pools essences. Les autres composants peuvent être les alkylats, sans composés aromatiques ni oléfiniques, les essences légères isomérisées ou non isomérisées, qui ne contiennent pas de composés insaturés, les composés oxygénés tels le MTBE, et des butanes.

Dans la mesure où les teneurs en aromatiques ne sont pas réduites en dessous de 35 - 40% volume, la contribution des reformats dans les pools essences restera importante, typiquement 40% vol. A l'inverse, une sévérisation accrue de la teneur maximale admissible en composés aromatiques à 20 - 25% vol. entraînera une diminution de l'utilisation du reformage, et par voie de conséquence la nécessité de valoriser les coupes composées de paraffines peu ou pas isomérisées, et dont les points d'ébullition correspondent à ceux d'une coupe essence, par d'autres voies que le reformage.

Dans cette optique, la production d'isomères multibranchés à partir de paraffines faiblement branchés (contenues dans les coupes essences), au lieu de la production de toluène et de xylènes par exemple à partir de naphtas, apparaît comme une voie extrêmement prometteuse. Ceci justifie la recherche de systèmes catalytiques performants en isomérisation des paraffines (également appelée hydro-isomérisation lorsqu'elle est effectuée en présence d'hydrogène), et plus généralement des coupes essences ainsi que la recherche de procédés permettant de recycler sélectivement à l'isomérisation (hydro-isomérisation) les composés de faible indices d'octane que sont les paraffines linéaires et monobranchées.

Les techniques de séparation par adsorption et par perméation sont particulièrement adaptées à la séparation des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées.

Les procédés de séparation par adsorption conventionnels peuvent résulter de mises en œuvre de type PSA (Pressure Swing Adsorption), TSA (Temperature Swing Adsorption), chromatographique (chromatographie d'élution ou contre courant simulé par exemple). Ils peuvent aussi résulter d'une combinaison de ces mises en œuvre. Ces procédés ont tous en commun de mettre en contact un mélange liquide ou gazeux avec un lit fixe d'adsorbant afin d'éliminer certains constituants du mélange qui peuvent être adsorbés. La désorption peut être réalisée par différents moyens.

Ainsi, la caractéristique commune de la famille des PSA est d'effectuer la régénération du lit par dépressurisation et dans certains cas par balayage à basse pression. Les procédés de type PSA sont décrits dans le brevet US 3 430 418 de Wagner ou dans l'ouvrage plus général de Yang ("gas separation by adsorption processes", Butterworth Publishers, US, 1987).

Les procédés TSA qui utilisent la température comme force motrice de désorption sont les premiers à avoir été développés en adsorption. Le chauffage du lit à régénérer est assuré par une circulation de gaz préchauffé, en boucle ouverte ou fermée, en sens inverse de celui de l'étape d'adsorption. De nombreuses variantes de schémas ("gas separation by adsorption

processes ", Butterworth Publishers, US, 1987) sont utilisées en fonction des contraintes locales et de la nature du gaz employé.

5 La chromatographie, en phase gazeuse ou en phase liquide est une technique de séparation très efficace grâce à la mise en oeuvre d'un très grand nombre d'étages théoriques (Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.,1979, 18, 263). Elle permet ainsi de tirer partie de sélectivités d'adsorption relativement faibles et de réaliser des séparations difficiles. Ces procédés sont fortement concurrencés par les procédés continus à lit mobile simulé ou contre courant simulé, qui ont connus un très fort développement dans le domaine pétrolier. L'utilisation de ces
10 procédés d'adsorption dans le domaine de la production des essences est bien connue. Ces procédés s'appliquent cependant toujours à la fraction légère C₅-C₆ dans le but d'en améliorer l'indice d'octane.

15 Les techniques de séparation par perméation présentent l'avantage par rapport aux séparations par adsorption d'être continues et par conséquent d'être relativement simple de mise en oeuvre. De plus elles sont reconnues pour leur modularité et leur compacité. Elles ont trouvée depuis une dizaines d'années leur place aux côtés des techniques d'adsorption en séparation de gaz, par exemple pour récupérer l'hydrogène des gaz de raffinerie, décarbonater le gaz naturel, produire de l'azote d'inertage (" Handbook of Industrial Membranes ",Elsevier Science
20 Publishers, UK, 1995).

Concernant les systèmes catalytiques d'isomérisation des paraffines, un compromis est à trouver entre l'isomérisation proprement dite et le craquage acide ou l'hydrogénolyse, qui produisent des hydrocarbures légers C₁-C₄ et font chuter les rendements globaux. Ainsi, plus la
25 paraffine est branchée plus elle s'isomérise facilement, mais aussi plus grande est sa propension au craquage. Ceci justifie la recherche de catalyseurs plus sélectifs, ainsi que des procédés agencés de façon à alimenter des sections d'isomérisation différentes avec des flux riches en paraffines linéaires ou en paraffines monobranchées.

30 Objet de l'invention

La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'essences à indice d'octane amélioré, généralement accompagné de productions de distillats moyens à indice de cétane élevé et de production d'huiles de très
35 haute qualité (les huiles obtenues possèdent un haut indice de viscosité (VI), une faible volatilité, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement) à partir de coupes

pétrolières et de préférence à partir de charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch, ou de charges issues de l'hydrocraquage de distillats sous-vide, c'est-à-dire de façon plus générale de résidus d'hydrocraquage.

5 Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'essences à indice d'octane amélioré à partir d'une charge hydrocarbonée, comportant les étapes successives suivantes :

- (a) conversion de la charge avec hydroisomérisation simultanée des paraffines de la charge, ladite charge ayant une teneur en soufre inférieure à 1000 ppm pds, une teneur en azote inférieure à 200 ppm pds, une teneur en métaux inférieure à 50 ppm pds, une teneur en oxygène d'au plus 0,2% pds, ladite étape se déroulant à une température de 200-500°C, sous une pression de 5-25 MPa, avec une vitesse spatiale de $0,1 - 5h^{-1}$, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe,
- 10 (b) séparation des iso-paraffines de ladite coupe essence issue de l'étape (a) , et obtention d'un effluent contenant des paraffines normales,
- (c) au moins une partie dudit effluent est soumis à une isomérisation des paraffines par contact avec un catalyseur contenant au moins un métal hydro-déshydrogénant et au moins un solide acide, en présence d'hydrogène, de façon à produire un effluent chargé en iso-paraffines à indice d'octane amélioré.
- 20

L'étape (a) est éventuellement précédée d'une étape hydrotraitement généralement réalisée à une température de 200-450°C, sous une pression de 2 à 25Mpa, avec une vitesse spatiale de $0,1-6h^{-1}$, en présence d 'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000 l/l, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du

25 groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B.

L'étape (a) est avantageusement suivie d'une séparation des composés gazeux légers de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a).

30

De préférence, l'effluent issu du traitement d'hydroisomérisation est soumis à une étape de distillation (de préférence atmosphérique) de façon à séparer gaz, essence, kérosène, gasoil, c'est-à-dire des composés ayant un point d'ébullition inférieur à 340°C les produits restant ayant un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C forment le résidu. On sépare ainsi au moins une fraction essence dont les points d'ébullition sont compris entre celui des composés hydrocarbonés à 5 atomes de carbone et environ 180°C, voire 150°C selon les cas et également généralement au moins une fraction distillat moyen, qui présente

35

avantageusement un point d'écoulement d'au plus -20°C , et un indice de cétane d'au moins 50.

5 Dans une variante préférée du procédé, on applique une étape (b') de déparaffinage catalytique au résidu à l'issue de la distillation, qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C . Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'effluent issu de l'étape(a) n'est pas distillé avant de mettre en œuvre cette étape. Tout au plus, il subit une séparation d'au moins une partie des gaz légers (par flash...) et il est ensuite soumis au déparaffinage catalytique.

10

De préférence, cette étape de déparaffinage catalytique est réalisée avec un catalyseur contenant au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux à ouvertures de pores ayant 9 ou 10 atomes T, T étant choisi dans le groupe formé par Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes
15 oxygène, la distance entre deux ouvertures de pores accessibles à 9 ou 10 atomes T étant d'au plus à 0,75 mm, et ledit tamis présentant au test n-décane un rapport 2-méthylnonane/5-néthylnonane supérieur à 5.

20

Avantageusement, l'effluent issu du traitement de déparaffinage est soumis à une étape de distillation comprenant avantageusement une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à au moins 340°C . Elle présente le plus souvent un point d'écoulement inférieur à -10°C et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit $3\text{mm}^2/\text{s}$).

25

Description détaillée de l'invention

Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

La charge

30

La charge hydrocarbonée pour l'objectif essence présente un point d'ébullition initial au moins égal à celui de l'essence. La charge présente le plus souvent un point d'ébullition initial d'au moins 80°C et généralement d'au moins 150°C . Lorsque un objectif du procédé est également la production d'huiles et éventuellement la production de distillats moyens de haute qualité, la charge hydrocarbonée contient de préférence au moins 20% volume
35 bouillant au-dessus de 340°C , de préférence à au moins 350°C et avantageusement à au moins 380°C . Cela ne signifie pas que le point d'ébullition est de 380°C et plus, mais de

380°C ou plus.

- La charge contient des n-paraffines et/ou des paraffines peu branchées (monobranchées) .
De préférence la charge est un effluent issu d'une unité de Fischer-Tropsch. Des charges très
5 variées peuvent aussi être traitées par le procédé.

- La charge peut être aussi par exemple des distillats sous vide issus de la distillation directe
du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou
provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou provenant de désulfuration ou
10 d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou
encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore un résidu d'hydrocraquage par
exemple issu de l'hydrocraquage de DSV (distillat sous vide) ou tout mélange des charges
précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative.

- 15 En général, les charges convenant pour la production conjointe d'huiles ont un point
d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et mieux encore supérieur à au moins 370°C,
mais elles conviennent tout à fait à la production d'essence à indice d'octane amélioré.

- La charge introduite dans l'étape (a) de conversion-hydroisomérisation doit être propre. Nous
20 entendons par charge propre les charges dont la teneur en soufre est inférieure à 1000 ppm
poids et de préférence inférieure à 500 ppm poids et de façon encore plus préférée inférieure
à 300 ppm poids ou mieux à 100 ppm poids. La teneur en azote est inférieure à 200 pm poids
et de préférence inférieure à 100 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à
50 ppm poids. La teneur en métaux de la charge tels que nickel et vanadium est
25 extrêmement réduite c'est-à-dire inférieure à 50 ppm poids et de manière plus avantageuse
inférieure à 10 ppm poids, ou mieux inférieure à 2 ppm pds.

- Dans le cas où les teneurs en produits insaturés ou oxygénés sont susceptibles d'entraîner
une désactivation trop importante du système catalytique, la charge (par exemple issue du
30 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 d'hydrotraitement dont le rôle est de réduire la teneur en
molécules hydrocarbonées insaturées et oxygénées (produites par exemple lors de la
synthèse Fischer-Tropsch).

- 35 La teneur en oxygène est ainsi réduite à au plus 0,2% poids.

Dans le cas où la charge à traiter n'est pas propre au sens défini plus haut, elle est soumise dans un premier temps à une étape préalable d'hydrotraitement, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VI B et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence 250-450°C avantageusement 330-450°C ou 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 Mpa, ou mieux inférieure à 20 Mpa, de préférence entre 5 et 20 Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹, de préférence, 0,3-3h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 litres/litre.

Le support est généralement à base (de préférence constitué essentiellement) d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VIB de préférence choisi(s) parmi molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet il est connu dans l'art antérieur que le 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.

Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P₂O₅ sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

Avant d'être envoyé dans l'étape (a), le produit obtenu à l'issue de l'hydrotraitement subit, si

5 besoin, une séparation intermédiaire de l'eau (H_2O , H_2S , NH_3) de façon, à amener la teneur en eau, en H_2S et en NH_3 dans la charge introduite dans l'étape (a) à des valeurs respectivement inférieures à au plus 100 ppm, 200 ppm, 50 ppm. On peut à ce niveau prévoir une éventuelle séparation des produits ayant un point d'ébullition inférieur à $340^{\circ}C$ ou de fraction essence à point d'ébullition généralement d'au plus à environ $180^{\circ}C$, ou inférieure à $180^{\circ}C$.

Etape (a) : Hydroisomérisation-Conversion

Le catalyseur

10 L'étape (a) a lieu en présence d'hydrogène et en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant un support acide amorphe (de préférence une silice-alumine amorphe) et une fonction métallique hydro-déshydrogénante assurée par au moins un métal noble.

15 Le support est dit amorphe, c'est-à-dire dépourvu de tamis moléculaire, et en particulier de zéolithe, ainsi que le catalyseur. Le support acide amorphe est avantageusement une silice-alumine amorphe mais d'autres supports sont utilisables. Lorsque il s'agit d'une silice-alumine, le catalyseur, généralement, ne contient pas d'halogène ajouté, autre que celui qui pourrait être introduit pour l'imprégnation du métal noble par exemple.

20 Durant cette étape les n-paraffines longues en présence d'un catalyseur bifonctionnel subissent une isomérisation puis éventuellement un hydrocraquage pour conduire respectivement à la formation d'isoparaffines et de produits de craquage plus légers tels que les gasoils et le kérosène. La conversion varie généralement entre 5 et 90% mais est
25 généralement d'au moins 20% ou supérieure à 20%.

Dans un mode de réalisation de l'invention, il est utilisé un catalyseur comprenant une silice-alumine particulière qui permet d'obtenir des catalyseurs très actifs mais aussi très sélectifs dans l'isomérisation de charges telles que définies précédemment.

30 Plus précisément le catalyseur préféré comprend (et de préférence 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 de préférence contient 5-70% en poids de silice) qui présente une surface spécifique BET de $100-500m^2/g$ et le catalyseur présente :

35 - une diamètre moyen des mésopores compris entre 1-12 nm,

- 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 3 nm est supérieur à 40% du volume poreux total,
- une dispersion du métal noble comprise entre 20-100%,
- un coefficient de réparation du métal noble supérieur à 0,1.

Les caractéristiques du catalyseur selon l'invention sont plus en détail :

Teneur en silice : le support préféré utilisé pour l'élaboration du catalyseur décrit dans le cadre de ce brevet est composé de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3 . La teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95%, avantageusement voire entre 5 et 95% et de manière préférée entre 10 et 80 % et de manière encore plus préférée entre 20 et 70% et entre 22 et 45%. Cette teneur est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

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 et/ou du palladium.

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 ces 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 réduit accessibles à l'oxygène soit 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 dans le grain : 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.

10) Surface BET : la surface BET du support est comprise entre 100 m²/g et 500 m²/g et de préférence comprise entre 250 m²/g et 450 m²/g et pour les supports à base de silice-alumine, de manière encore plus préférée entre 310 m²/g et 450 m²/g.

15) Diamètre moyen des pores : pour les catalyseurs préférés à base de silice-alumine 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 1 nm (1x10⁻⁹ mètres) et 12 nm (12x10⁻⁹ mètres) et de préférence compris entre 1 nm (1x10⁻⁹ mètres) et 11 nm (11x10⁻⁹ mètres) et de manière encore plus préférée entre 3 nm (4x10⁻⁹ mètres) et 10,5 nm (10,5x10⁻⁹ mètres).

25) Répartition poreuse : le catalyseur préféré 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 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm (soit le diamètre moyen $\pm$ 3 nm) est supérieur à 40% du volume poreux total et plus avantageusement encore entre 50% et 70% du volume poreux total.

30) Volume poreux global du support : pour le catalyseur préféré à base de silice-alumine il est généralement inférieur à 1,0 ml/g et de préférence compris entre 0,3 et 0,9 ml/g et encore plus avantageusement inférieur à 0,85 ml/g.

35) La préparation et la mise en forme du support, et en particulier de la silice-alumine (notamment utilisée dans le mode de réalisation préféré) 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 0-30% volume de vapeur d'eau (pour la silice alumine 7,5% préféré).

- 5 Le sel de métal noble est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine et/ou le palladium, la platine étant encore préféré) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction, le catalyseur pourra subir une calcination comme par exemple un traitement sous air sec à 300-750°C (520°C préféré)
- 10 pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré).

- Dans un autre mode de réalisation préféré selon l'invention, l'étape (a) a lieu en présence d'hydrogène et en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe, la dispersion en métal noble étant inférieure à
- 15 20%.

De préférence, la fraction des particules de métal noble ayant une taille inférieure à 2 nm représente au plus 2% pds du métal noble déposé sur le catalyseur.

- 20 Avantageusement, au moins 70% (de préférence au moins 80%, et mieux au moins 90%), des particules de métal noble présentent une taille supérieure à 4 nm (% nombre).

Le support est amorphe, il ne contient pas de tamis moléculaire ; le catalyseur ne contient pas non plus de tamis moléculaire.

- 25 Le support acide amorphe est généralement choisi dans le groupe formé par une silice-alumine, une alumine halogénée (fluorée de préférence), une alumine dopée au silicium (silicium déposé), un mélange alumine oxyde de titane, une zircone sulfatée, une zircone dopée au tungstène, et leurs mélanges entre eux ou avec au moins une matrice amorphe choisie dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de bore, la
- 30 magnésie, la zircone, l'argile par exemple. De préférence, le support est constitué d'une silice alumine amorphe.

- Un catalyseur préféré, selon l'invention, comprend (de préférence est essentiellement constitué de) 0,05 à 10% en poids d'au moins un métal noble du groupe VIII déposé sur un
- 35 support amorphe de silice-alumine.

Les caractéristiques du catalyseur sont plus en détails :

5 Teneur en silice : le support préféré utilisé pour l'élaboration du catalyseur décrit dans le cadre de ce brevet est composé de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3 dès la synthèse. La teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95%, avantageusement entre 5 et 95% et de manière préférée entre 10 et 80% et de manière encore plus préférée entre 20 et 70% voire entre 22 et 45%. Cette teneur est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

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

15 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.

20 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 ces 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 réduit 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

25 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 inférieure à 20%, elle est généralement supérieure à 1% ou mieux à 5%.

30 Taille des particules mesurée par Microscopie Electronique à Transmission : afin de déterminer la taille et la répartition des particules de métal nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Transmission. Après préparation, l'échantillon de catalyseur est finement broyé dans un mortier en agate puis il est dispersé dans de l'éthanol par ultrasons. Des prélèvements à différents endroits permettant d'assurer une bonne représentativité en taille

35 sont réalisés et déposés sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone mince. Les grilles sont ensuite séchées à l'air sous lampe infra-rouge avant d'être introduites dans le

microscope pour l'observation. Afin d'estimer la taille moyenne des particules de métal noble, plusieurs centaines de mesures sont effectuées à partir de plusieurs dizaines de clichés. L'ensemble de ces mesures permet de réaliser un histogramme de répartition de la taille des particules. Ainsi, nous pouvons estimer précisément la proportion de particules correspondant à chaque domaine de taille des particules.

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 avantageusement supérieur à 0,2 et de préférence supérieure à 0,5.

Surface BET : la surface BET du support est généralement 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 pour les supports à base de silice alumine, de manière encore plus préférée entre $310\text{m}^2/\text{g}$.

Volume poreux global du support : pour les supports à base de silice alumine, il est généralement inférieur à $1,2\text{ ml/g}$ et de préférence compris entre $0,3$ et $1,1\text{ ml/g}$ et encore plus avantageusement inférieur à $1,05\text{ ml/g}$.

La préparation et la mise en forme de la silice-alumine et de tout support en général 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 $300\text{-}750^\circ\text{C}$ (600°C préféré) pendant une durée comprise entre 0,25 et 10 heures (2 heures préféré) sous 0-30% volume de vapeur d'eau (environ 7,5% préféré pour une silice-alumine).

Le sel de métal est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction et pour obtenir la répartition en taille des particules métalliques, le catalyseur subit une calcination sous air humidifié à $300\text{-}750^\circ\text{C}$ (550°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré). La pression partielle d' H_2O lors de la calcination est par exemple $0,05\text{ bar}$ à

0,50 bar (0,15 bar préférée). D'autres méthodes de traitement connues permettant d'obtenir la dispersion inférieure à 20% conviennent dans le cadre de l'invention.

Après les préparations (par exemple celles décrites dans les modes de réalisation ci-dessus) et avant utilisation dans la réaction de conversion, 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 25 Mpa. 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 1000 l hydrogène/l catalyseur. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette seconde étape (a) sont importantes.

La pression sera maintenue entre 2 et 25 MPa et de préférence 2 (ou 3) à 20 Mpa et avantageusement de 2 à 18 Mpa, la vitesse spatiale sera comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et de préférence entre 0,2 et 10 h⁻¹ et avantageusement entre 0,5 et 5,0 h⁻¹. Et un taux d'hydrogène compris entre 100 et 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement de 250°C à 450°C avantageusement de 300°C à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 320°C, par exemple entre 320-450°C.

Dans cette étape (a) la conversion est le plus souvent accompagnée d'une hydroisomérisation des paraffines. Le procédé a l'avantage de la flexibilité : selon le degré de conversion, la production est plus dirigée sur les huiles ou les distillats moyens ou les essences. La conversion varie également entre 5-90%.

Les deux étapes d'hydrotraitement et de conversion peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans des (deux ou plusieurs) réacteurs différents, ou/et sur au moins deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

Traitement de l'effluent issu de l'étape (a)

L'effluent issu de l'étape (a) de conversion peut subir une séparation d'une partie au moins (et de préférence d'au moins une majeure partie) de gaz légers qui comprennent l'hydrogène, éventuellement l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré formés, et éventuellement aussi des composés à au plus 4 atomes de carbone. L'hydrogène peut être séparé préalablement.

Avantageusement, l'effluent est distillé de façon à séparer les gaz légers et également séparer au moins une fraction essence. On peut avantageusement également séparer un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Il s'agit de préférence d'une distillation atmosphérique.

On peut ainsi avantageusement distiller pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gazole par exemple), à point d'ébullition d'au plus 340°C et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et mieux supérieur à 350°C et de préférence d'au moins 370°C ou 380°C.

Selon un mode préféré de l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traité dans l'étape de déparaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide. Mais dans un autre mode de réalisation, on peut utiliser une distillation sous vide.

Dans un mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens et essences, et toujours selon l'invention il est possible de recycler une partie du résidu issu de l'étape de séparation vers le réacteur contenant le catalyseur d'hydroisomérisation (b) de manière à le convertir et augmenter la production de distillats moyen et d'essences.

D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial au-dessus du point d'ébullition final de l'essence (c'est-à-dire généralement d'au moins environ 150°C, voire supérieur à 150°C, et final allant jusqu'avant le résidu, c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C, 350°C ou de préférence inférieur à 370°C ou à 380°C.

L'effluent issu de l'étape (a) peut subir si besoin, avant ou après distillation, d'autres traitements tel que par exemple une extraction d'une partie au moins des composés aromatiques.

Etape (b) : Séparation des iso-paraffines de la coupe essence

Les paraffines multibranchées (di et plus) présentent les meilleurs indices d'octane. Aussi la

coupe essence (par exemple issue de la distillation atmosphérique), est soumise à une étape ou plusieurs étapes de séparation permettant de séparer les n-paraffines des iso-paraffines et/ou les iso-paraffines entre elles.

- 5 Ces opérations de séparation peuvent être effectuées en phase liquide ou gazeuse au moyen de procédés mettant en œuvre des adsorbants et/ou des membranes. Les procédés de séparation par adsorption utilisés peuvent être par exemple du type PSA (Pressure Swing Adsorption), TSA (Température Swing Adsorption), chromatographique (chromatographie d'élution ou contre courant simulé par exemple) ou résulter d'une combinaison de ces mises
- 10 en œuvre. Les unités de séparation peuvent utiliser un ou plusieurs tamis moléculaires. De plus, généralement plusieurs unités de séparation (de deux à dix) sont utilisées en parallèle et alternativement pour conduire à un procédé fonctionnant de façon continu alors que par nature les procédés d'adsorption sont discontinus. Dans le cas où la séparation est effectuée par perméation, la séparation de l'isomérat (paraffines isomérisées) peut être réalisée en
- 15 utilisant une technique de perméation gazeuse ou de pervaporation.

De façon avantageuse, le procédé comprend au moins deux unités pouvant fonctionner à l'aide d'adsorbant ou de membrane. De préférence le procédé utilise l'association d'au moins une unité fonctionnant par adsorption dans le but d'effectuer l'une des séparations et d'au

20 moins une unité membranaire permettant d'effectuer l'autre séparation conformément à l'invention.

Lorsque la séparation est effectuée par adsorption, il est utilisé au moins un adsorbant naturel ou synthétique capable de séparer :

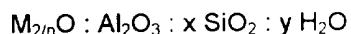
- 25
- les paraffines linéaires des paraffines monobranchées, multibranchées
 - ou ces mêmes paraffines linéaires des paraffines monobranchées
 - ou les paraffines multibranchées, des paraffines monobranchées.

La séparation à l'aide de tels adsorbants s'effectue sur la base des différences entre les propriétés géométriques, diffusionnelles ou thermodynamiques des adsorbats pour les

30 adsorbants considérés. Il existe un grand nombre de matériaux adsorbants permettant d'effectuer ce type de séparation. Parmi eux, se trouvent les tamis moléculaires au carbone, les argiles activées, le silica gel, l'alumine activée et les tamis moléculaires cristallins. Ces derniers ont une taille de pore uniforme et sont pour cette raison particulièrement adaptés aux deux types de séparation. Ces tamis moléculaires incluent notamment les différentes formes

35 de silicoaluminophosphates et d'aluminophosphates décrits dans les brevets US-A-4 444 871, 4 310 440 et 4 567 027 aussi bien que les tamis moléculaires zéolithiques. Ceux-ci sous leur

forme calcinée peuvent être représentés par la formule chimique :



Où M est un cation, x est compris entre 2 et l'infini, y a une valeur comprise entre 2 et 10 et n est la valence du cation.

Dans le cadre de la séparation des paraffines linéaires, ou de la séparation de ces mêmes paraffines linéaires des paraffines monobranchées, des adsorbants dont la taille de pore est suffisante pour permettre l'adsorption des paraffines linéaires et exclure les molécules de tailles plus importantes telles que les paraffines monobranchées et les paraffines multibranchées sont utilisés. Des zéolithes particulièrement adéquates sont les zéolithes de type A décrites dans le brevet US-A-2 882 243 qui dans la plupart de leurs formes cationiques échangées notamment sous la forme calcium présentent un diamètre de pore de l'ordre de 5 Å (0,5 nm) et possèdent de fortes capacités pour adsorber les paraffines linéaires. Le terme diamètre de pore est conventionnel pour l'homme du métier. Il est utilisé pour définir de façon fonctionnelle la taille d'un pore en terme de taille de molécule capable d'entrer dans ce pore. Il ne désigne pas la dimension réelle du pore car celle-ci est souvent difficile à déterminer puisque souvent de forme irrégulière (c'est-à-dire non circulaire). D.W. Breck fournit une discussion sur le diamètre de pore effectif dans son livre intitulé Zeolite Molecular Sieves (John Wiley and Sons, New York, 1974) aux pages 633 à 341. D'autres tamis moléculaires incluant par exemple la zéolithe R (US-A-3 030 181), la zéolithe T (US-A-2 950 952), les silicoaluminophosphates et aluminophosphates (US-A-4 440 871, 4 310 440 et 4 567 027), ainsi que les zéolithes naturelles, telles que la clinoptilolite, la chabazite et l'érierite conviennent pour effectuer les séparations des paraffines linéaires des paraffines monobranchées et multibranchées soit pour effectuer la séparation des paraffines linéaires des paraffines monobranchées. Enfin, l'utilisation de tamis comme la ferrière (US-A-4 804 802 et 4 717 784), les zéolithes ZSM-5 (US-A-3 702 886), ZSM-11 (US-A-4 108 881), ZSM-23 (US-A-4 076 842) et ZSM-35 (US-A-4 016 245) et la silicalite (US-A-5 055 633) est aussi parfaitement adaptée aux séparations décrites ci-dessus puisque les propriétés diffusionnelles différentes des isomères en leur sein peuvent être exploitées. Les détails de l'adsorption des paraffines linéaires sur chacun de ces tamis est connu par l'homme de l'art et ne fera donc pas l'objet de plus de détail.

Dans le cadre l'adsorption soit des paraffines monobranchées à partir d'un flux riche en paraffines mono- et multibranchées, soit des paraffines monobranchées et linéaires à partir d'une charge, on préférera pour notre application des tamis moléculaires microporeux ayant un diamètre de pore effectif légèrement supérieur à 5 Å. Parmi eux se trouvent ceux

possédant des pores de section elliptique de dimensions comprises entre 5,0 et 5,5 Å suivant le petit axe et environ 5,5 à 6,0 Å suivant le grand axe. Un adsorbant présentant ces caractéristiques et donc particulièrement adapté à la présente invention est la silicalite. Le terme silicalite inclut ici à la fois les silicopolymorphes décrits dans le brevet US-A-4 061 724 et aussi la silicalite F décrite dans le brevet US-A-4 073 865. D'autres adsorbants présentant ces mêmes caractéristiques et en conséquence particulièrement adaptés à la présente application sont la ZSM-5, la ZSM-11, ZSM-35 (US-A-4 016 245), ZSM-48 ainsi que de nombreuses autres aluminosilicates cristallins analogues. La ZSM-5 et la ZSM-11 sont décrites dans les brevets US-A-3 702 886, Re 29 948 et US-A-3 709 979. La teneur en silice de ces adsorbants peuvent être variables. Les adsorbants les plus adaptés à ce type de séparation sont ceux qui présentent des teneurs en silice élevées. Le rapport molaire Si/Al doit être de préférence au moins égal à 10 et de manière préférée supérieur à 100. Un autre type d'adsorbant particulièrement adapté à notre application possède des pores de section elliptique de dimensions comprises entre 4.5 et 5.5 Å. Ce type d'adsorbant a été caractérisé par exemple dans le brevet US-A-4 717 748 comme étant un tectosilicate possédant des pores de taille intermédiaire entre celle de pores du tamis au calcium 5A et celle des pores de la ZSM-5. Les adsorbants préférés de cette famille incluent la ZSM-23 décrites dans le brevet US-A-4 076 872 et la ferrièreite décrite dans les brevets US-A-4 016 425 et US-4 251 499.

Ces différents adsorbants ont de tailles de pores telles que chacun des isomères des coupes C5-C8 ou des coupes intermédiaires peut être adsorbé. La cinétique de diffusion de ces isomères est cependant suffisamment différente pour être mise à profit. Dans certaines conditions de mises en œuvres, ces tamis moléculaires permettront d'effectuer les séparations désirées.

Dans le cas où une des unités de séparation fonctionne à l'aide d'une technique de perméation, la membrane utilisée pourra prendre la forme de fibres creuses, faisceaux de tubes, ou d'un empilement de plaques. Ces configurations sont connues de l'homme de l'art, et permettent d'assurer la répartition homogène du fluide à séparer sur toute la surface de la membrane, d'entretenir une différence de pression de part et d'autre de la membrane, de recueillir séparément le fluide qui a perméé et celui qui n'a pas perméé. La couche sélective pourra être réalisée au moyen d'un des matériaux adsorbants précédemment décrit pourvu qu'il puisse constituer une surface uniforme délimitant une zone dans laquelle peut circuler au moins une partie de la charge, et une zone dans laquelle circule au moins une partie du fluide qui a perméé.

La couche sélective peut être déposée sur un support perméable assurant la résistance mécanique de la membrane ainsi constituée, comme décrit par exemple dans les demandes internationales WO-A-96/01 687 et WO-A-93/19 840.

- 5 Préférentiellement, la couche sélective est réalisée par croissance de cristaux de zéolithe à partir d'un support microporeux, tel que décrit dans les demandes de brevets EP-A-778 075 et EP-A-778 076.

- 10 Selon un mode préféré de l'invention, la membrane est constitué par une couche continue de cristaux de silicalite d'environ 40 microns d'épaisseur, liée à un support en alumine alpha présentant une porosité de 200 nm.

- 15 Les conditions opératoires seront choisies de façon à maintenir sur toute la surface membranaire une différence de potentiel chimique du ou des constituants à séparer pour favoriser leur transfert à travers la membrane. Les pressions de part et d'autre de la membrane devront permettre de réaliser des écarts moyens de pressions partielles transmembranaires des constituants à séparer de 0,05 à 1,0 MPa.

- 20 Il est possible pour diminuer la pression partielle des constituants d'utiliser un gaz de balayage ou de maintenir le vide par une pompe à vide à une pression qui, selon les constituants peut varier de 100 à 10^4 Pa et de condenser les vapeurs à très basse température, typiquement vers -40°C . Selon les hydrocarbures utilisés, les températures ne devront pas excéder 200 à 400°C pour limiter les réactions de craquage et/ou de cokage des hydrocarbures oléfiniques et/ou aromatiques au contact de la membrane. De préférence, la
- 25 vitesse de circulation de la charge doit être telle que son écoulement ait lieu en régime turbulent.

- 30 Les conditions opératoires des unités de séparation dépendent de leur mise en œuvre, de l'adsorbant ou de la membrane considérés, ainsi que de la séparation à effectuer. Elles sont comprises entre 50°C et 450°C pour la température et de 0,01 à 7 MPa pour la pression. Plus précisément, si la séparation est effectuée en phase liquide, les conditions de séparation sont : 50°C à 200°C pour la température et 0,1 à 7 MPa pour la pression. Si ladite séparation est effectuée en phase gazeuse, ces conditions sont : 150°C à 450°C pour la température et 0,01 à 7 MPa pour la pression.

- 35 Une ou plusieurs séparations sont nécessaires selon l'indice d'octane souhaité et selon la

charges traitée.

Il est ainsi possible d'effectuer une première séparation pour obtenir d'une part des n-paraffines et d'autre part un flux contenant les isoparaffines (mono + multi) puis effectuer une deuxième séparation pour obtenir d'une part un flux de monoparaffines et d'autre part un flux de multi (di et plus) paraffines.

L'ordre des séparations inverse est possible i.e. la deuxième séparation (mono séparé de multibranché) effectuée avant la première (séparation des n-paraffines).

Les iso-paraffines ainsi séparées sont directement envoyées au pool essence.

Etape (c) : Isomérisation des paraffines

L'effluent issu de l'étape (b) de séparation des isoparaffines et contenant les paraffines courtes normales et éventuellement les paraffines monobranchées à faible indice d'octane, est traité dans une étape d'isomérisation.

Le traitement est réalisé sur un catalyseur possédant une fonction acide et/ou une fonction hydro-déshydrogénante et en présence d'hydrogène. Ces catalyseurs contiennent au moins un métal hydro-déshydrogénant (de préférence du groupe VIII et de préférence du platine) et un au moins un solide acide. Ce solide acide peut-être une alumine halogénée, de préférence chlorée, qui fonctionne à des températures moyennes, entre 70 et 190°C, un tamis moléculaire zéolithique, tel que la mordénite, la mazzite, la zéolithe ZSM-22 ou bien encore la zéolithe beta. Leur température de fonctionnement est plus élevée et comprise dans l'intervalle d'environ 180 à environ 280°C. Des tamis moléculaires non zéolithiques peuvent aussi être utilisés, tels que par exemple les silicoaluminophosphates (SAPO-11, SAPO-41...) ainsi que des argiles telles que les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques pontés.

Plus généralement, l'étape (c) est réalisée en présence par exemple d'un catalyseur de la famille des catalyseurs bifonctionnels, tels les catalyseurs à base de platine ou de phase sulfure sur support acide (alumine chlorée, zéolithe telle la mordénite, SAPO, zéolithe Y, zéolithe B) ou de la famille des catalyseurs monofonctionnels acides, telles les aluminés chlorés, zircons sulfatés avec ou sans platine et promoteur, les hétéropolyacides à base de phosphore et de tungstène, les oxycarbures et oxynitrures de molybdène qui sont habituellement rangés parmi les catalyseurs monofonctionnels à caractère métallique. Ils fonctionnent dans une gamme de températures comprise entre 25°C, pour les plus acides d'entre eux (hétéropolyanions, acides supportés) et 450°C, pour les catalyseurs bifonctionnels ou les oxycarbures de molybdène. Les aluminés chlorés sont mises en œuvre

préférentiellement entre 80 et 110°C et les catalyseurs à base de platine sur support contenant une zéolithe entre 260 et 350°C.

5 Les conditions opératoires préférentielles dans lesquelles a lieu cette étape de traitement de l'essence sont les suivantes : la température est comprise entre 70 et 350°C, de préférence entre 80 et 300°C, et la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,01 et 7 MPa, de préférence entre 0,5 et 5 MPa. La vitesse spatiale est comprise entre 0,2 et 10 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure, de préférence entre 0,5 et 5 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure. Le rapport molaire
10 hydrogène/charge à l'entrée du réacteur est généralement supérieur à 0,01, de préférence compris entre 0,01 et 50, de manière plus préférée compris entre 0,06 et 20.

Un procédé particulièrement intéressant pour l'isomérisation des paraffines est celui décrit dans le brevet EP-750,941.

15 L'effluent isomérisé ou le mélange dudit effluent avec le flux contenant les isoparaffines séparées est alors envoyé au pool essence si l'indice d'octane a été suffisamment amélioré. Dans le cas contraire, une partie au moins de l'effluent isomérisé est recyclé dans l'une au moins des étapes suivantes : (c) d'isomérisation, et/ou (b) de séparation des isoparaffines,
20 et/ou encore (a) de conversion-hydroisomérisation.

Etape (b') : Hydrodéparaffinage catalytique

Dans un objectif également axé sur les huiles, une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (a), effluent ayant éventuellement subi les séparations et/ou traitement décrits ci-
25 dessus, est alors soumise à une étape de déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage comportant une fonction acide et une fonction métallique hydro-déshydrogénante et au moins une matrice.

Notons que les composés bouillant au-dessus de au moins 340°C sont toujours soumis au
30 déparaffinage catalytique.

Le catalyseur

La fonction acide est assurée par au moins un tamis moléculaire et de préférence un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont
35 les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T. Les atomes T sont les atomes tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et peuvent être au moins un des

éléments contenus dans l'ensemble suivant des atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes d'oxygène ou formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodépaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T ou atomes d'oxygène.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$) de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm ; de tels tamis permettent l'obtention de bonnes performances catalytiques dans l'étape d'hydrodépaffinage.

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosym, qui permet de construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.

Le catalyseur préféré convenant pour ce procédé peut être également caractérisé par un test catalytique dit test standard de transformation du n-décane pur qui est réalisé sous une pression partielle de 450 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C₁₀ de 1,2 kPa soit une pression totale de 451,2 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C₁₀ constant de 9,5 ml/h , un débit total de 3,6 l/h et une masse de catalyseur de 0,2 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5% poids de platine.

Le n-décane en présence du tamis moléculaire et d'une fonction hydro-déshydrogénante va subir des réactions d'hydroisomérisation qui vont produire des produits isomérisés à 10 atomes de carbone, et des réactions d'hydrocraquage conduisant à la formation de produits contenant moins de 10 atomes de carbone.

Dans ces conditions un tamis moléculaire utilisé dans l'étape d'hydrodépaffinage avec le

catalyseur préféré selon l'invention doit présenter les caractéristiques physico-chimiques décrites ci-dessus et conduire, pour un rendement en produits isomérisés du n-C₁₀ de l'ordre de 5% poids (le taux de conversion est réglé par la température), à un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5 et de préférence supérieur à 7.

5

L'utilisation de tamis moléculaires ainsi sélectionnés, dans les conditions décrites ci-dessus, parmi les nombreux tamis moléculaires existants déjà, permet notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements dans le cadre du procédé selon l'invention.

10

Les tamis moléculaires pouvant entrer dans la composition du catalyseur préféré d'hydrodéparaffinage catalytique sont, à titre d'exemples, les zéolithes suivantes : Ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1.

15

De préférence les tamis moléculaires entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage sont compris dans l'ensemble formé par la ferrierite et la zéolithe EU-1.

D'une manière générale, le catalyseur d'hydrodéparaffinage comprend une zéolithe choisie dans le groupe formé NU-10, EU-1, EU-13, ferrierite, ZSM-22, Theta-1, ZSM-50, ZSM-23, NU-23, ZSM-35, ZSM-38, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.

20

La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodapaaffinage est comprise entre 1 et 90%, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85%.

25

Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les alumines, la magnésie, les silice-alumines amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

30

Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un élément compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés). S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur

35

pondérale, par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

5 Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice.

10 Le catalyseur d'hydrodéparaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) phosphore. La combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

Le traitement

15 Un résidu obtenu à l'issu de l'étape (a) et de la distillation (qui a également séparé au moins une coupe essence) et qui est intéressant à traiter dans cette étape (b') d'hydrodéparaffinage, possède les caractéristiques suivantes : il présente, un point d'ébullition initial généralement supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, un indice de viscosité de 35 à 165 (avant déparaffinage), de préférence au moins égal à 110 et de manière encore plus préférée inférieur à 150, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm^2/s), une teneur en composés aromatiques inférieure à 10% pds, une
20 teneur en azote inférieure à 10 ppm pds, une teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds ou mieux à 10 ppm pds.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape catalytique du procédé de l'invention sont les suivantes :

25

la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;

la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (10^6 Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;

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 50 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 h^{-1} .

Elles sont choisies pour obtenir le point d'écoulement recherché.

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.

5

L'effluent obtenu

L'effluent en sortie de l'étape (b') d'hydrodéparaffinage, est envoyé dans le train de distillation, qui intègre de préférence une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique), et de séparer la fraction qui constitue la base huile et dont le point initial d'ébullition est supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur à 370°C.

10

Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

15

Une partie au moins des fractions séparées de l'huile (i.e. point d'ébullition final d'au plus 340°C) peut être avantageusement recyclée vers la distillation située entre les étapes (a) et (b) et qui traite l'effluent issu de l'étape (a). Avantageusement au moins une partie de la fraction essence obtenue lors de la séparation de l'huile est recyclée sur l'étape (b) de séparation des isoparaffines.

20

De préférence, avant d'être distillé, l'effluent en sortie de l'étape (b') d'hydrodéparaffinage catalytique est, au moins en partie et de préférence, dans sa totalité, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing (hydrofinition) en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

25

30

Le catalyseur utilisé dans cette étape comporte au moins un métal du groupe VII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation poussée des aromatiques.

35

Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel

que par exemple, les alumines, les silices, les silices-alumines.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30% dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2%, de manière préférée comprise entre 0,1 et 1,5%, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0% dans le cas des métaux nobles.

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30% pds avantageusement 0,01 à 15%, ou encore à 0,01 à 5 %, de préférence 0,01 à 5%.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'hydrofinition, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine et VIII par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes :

la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 230-320°C ;

la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (106 Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;

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.

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.

Avantageusement, la température de l'étape d'hydrofinition (HDF) est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence $T_{HDPC} - T_{HDF}$ est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C. L'effluent en

sortie d'HDF est alors envoyé dans le train de distillation.

Les produits

- Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent un point d'écoulement inférieur à -
- 5 10°C, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C, une couleur ASTM inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.
- 10 Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai
- 15 est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à t=0 puis après 45 h d'exposition à 55°C. Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :
- a) couleur initiale ASTM D1500,
 - 20 b) couleur finale ASTM D1500,
 - c) accroissement de la couleur,
 - d) trouble,
 - e) précipité.
- 25 Les distillats moyens obtenus ont des points d'écoulement améliorés (d'au plus-20°C), un indice de cétane supérieur à 50, et même supérieur à 52.

Figure 1

- Le procédé est illustré sur la figure 1 représentant le traitement d'une charge issue du
- 30 procédé Fischer-Tropsch.

- Sur la figure 1, la charge entre par la conduite (1) dans une zone d'hydrotraitement (2) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) dans laquelle entre de l'hydrogène (par exemple
- 35 par la conduite (3)) et où est réalisée l'étape d'hydrotraitement.

La charge hydrotraitée est transférée par la conduite (4) dans la zone d'hydroisomérisation (7) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) où est réalisée, en présence d'hydrogène, l'étape (a) d'hydroisomérisation. De l'hydrogène peut être amené par la conduite (8).

5

Sur cette figure, avant d'être introduite dans la zone (7), la charge à hydroisomériser est débarrassée d'une grande partie de son eau dans le ballon (5), l'eau sortant par la conduite (6) et éventuellement de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré H_2S , dans le cas où la charge qui entre par la conduite 1 contient du soufre et de l'azote.

10

L'effluent issu de la zone (7) est envoyé par une conduite (9) dans un ballon (10) pour séparation de l'hydrogène qui est extrait par une conduite (11), l'effluent est ensuite distillé à pression atmosphérique dans la colonne (12) d'où est extraite en tête par la conduite (13) une fraction légère contenant les composés à au plus 4 atomes de carbone et ceux bouillant en-

15

dessous (NH_3 , H_2S , C_1 , C_2 , C_3 , et C_4).

Il est obtenu également au moins une fraction essence (14) et au moins une fraction distillat moyen (kérosène (15) et gazole (16) par exemple).

20

Il est obtenu en fond de colonne une fraction contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins $340^\circ C$. Cette fraction est évacuée par la conduite (17) vers la zone (18) de déparaffinage catalytique.

25

La zone (18) de déparaffinage catalytique (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) reçoit également de l'hydrogène par une conduite (19) pour réaliser l'étape (b) du procédé.

30

L'effluent obtenu sortant par la conduite (20) est séparé dans un train de distillation comportant outre le ballon (21) pour séparer l'hydrogène par une conduite (22), une colonne de distillation atmosphérique (23) et une colonne sous vide (24) qui traite le résidu atmosphérique transféré par la conduite (25), résidu à point d'ébullition initial supérieur à $340^\circ C$.

35

Il est obtenu comme produits à l'issue des distillations, une fraction huile (conduite 26) et des fractions bouillant plus bas, comme le gasoil (conduite 27), kérosène (conduite 28) essence (conduite 29) ; les gaz légers s'éliminant par la conduite (30) de la colonne atmosphérique et

par la conduite (31) de par la colonne de distillation sous vide.

L'effluent sortant par la conduite (20) peut aussi être avantageusement envoyé dans une zone d'hydrofinition (non représentée) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) avant d'être injecté dans le train de séparation. De l'hydrogène peut être ajouté si besoin dans cette zone. L'effluent sortant est alors transféré dans le ballon (21) dans le train de distillation décrit.

La fraction essence sortie par la conduite (14) est envoyée dans une zone (32) de séparation des isoparaffines qui sont soutirées par la conduite (33). Ce flux peut être directement envoyé au pool essence ou bien il peut subir une seconde étape de séparation produisant un flux de paraffines multibranchées (di et plus) envoyé au pool essence, et un flux qui contient les paraffines monobranchées et peut être recyclé dans l'étape (c) réalisée dans la zone (35). L'effluent résiduel sortant par la conduite (34) et contenant les paraffines normales et éventuellement monobranchées est introduit dans une zone (35) d'isomérisation des paraffines alimenté en hydrogène par la conduite (36). L'effluent isomérisé en sort par la conduite (37).

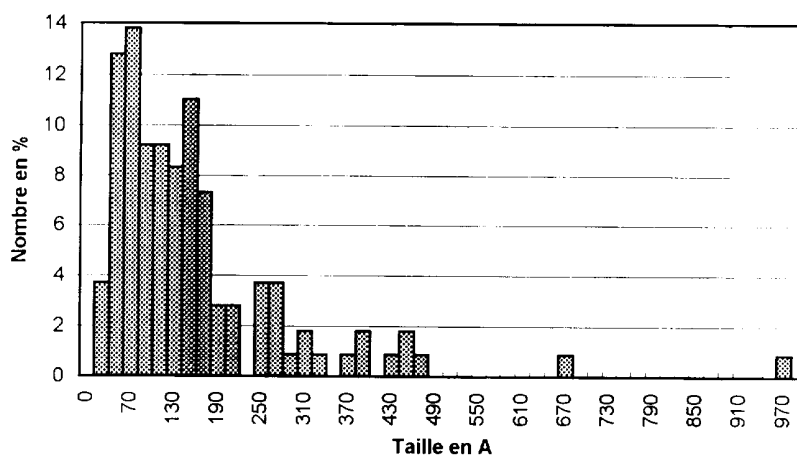
Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage hydrogène n'a pas été représenté, que ce soit au niveau du ballon (10) vers l'hydrotraitement et/ou l'hydroisomérisation, et/ou au niveau du ballon (21) vers le déparaffinage et/ou l'hydrofinition et/ou l'isomérisation des paraffines. Les recyclages de fluides non transformés non pas été non plus représentés, excepté le recyclage de l'essence sortant par la conduite (29) vers la zone (32) de séparation des isoparaffines.

Exemple : Préparation du catalyseur A de conversion-hydroisomérisation de l'étape (a)

Le support est une silice-alumine utilisée sous forme d'extrudés. Elle contient 29,3 % poids de silice SiO_2 et 70,7 % poids d'alumine Al_2O_3 . La silice-alumine, avant ajout du métal noble, présente une surface de $330 \text{ m}^2/\text{g}$ et son volume poreux total est de $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le catalyseur A 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 solide est ensuite calciné pendant 2 heures sous air humidifié (pression partielle de $\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ bar}$) à 550°C . La teneur en platine est de 0,60 % poids. Le volume poreux, mesuré sur le catalyseur, est égal à $0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$, la surface BET, mesuré sur le catalyseur, égale à $287 \text{ m}^2/\text{g}$ et le diamètre moyen des pores, mesuré sur le catalyseur, de 7 nm. Le volume poreux correspondant aux pores dont le diamètre est compris

entre 4 nm et 10 nm est de 0,37 cm³/g soit 44 % du volume poreux total. La dispersion du platine mesurée par titrage H₂/O₂ est de 19 %. Les résultats obtenus par analyses locales sur les clichés de la Microscopie Electronique à Transmission nous indique une répartition des particules en métal noble dont la fraction inférieure à 2 nm représente des traces de Pt, au plus 2 % poids de métal. L'histogramme de la fraction des particules dont la taille est supérieure à 2 nm est représentée sur la figure ci-dessous. Cet histogramme montre que les particules ayant une taille comprise dans l'intervalle de taille 13 ± 6 nm représentent au moins 70 % du nombre des particules.

Histogramme des particules de Pt sur le catalyseur A



Evaluation du catalyseur A en conversion-hydroisomérisation d'une charge Fischer-Tropsch suivi d'un déparaaffinage catalytique(test 1)

Le catalyseur dont la préparation est décrite dans l' exemple 1 est utilisé afin d'hydroisomériser une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dans le but d'obtenir des huiles. Afin de pouvoir directement utiliser les catalyseurs d'hydroisomérisation, la charge a été préalablement hydrotraitée et la teneur en oxygène amenée en dessous de 0,1 % poids. Les principales caractéristiques de la charge hydrotraitée sont les suivantes :

point initial	170°C
point 10%	197°C
point 50%	350°C
point 90%	537°C
point final	674°C
fraction 380* (% poids)	42

point d'écoulement + 73°C
densité (20/4) 0,787

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 10MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 10MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 2 h⁻¹ et la température de réaction de 350°C. Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI-150°C), distillats moyens (150-380°C) et résidu (380⁺°C).

Le résidu est alors déparaffiné dans un second réacteur à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur contenant 80% poids d'une zéolithe ferrierite de rapport Si/Al=10,2 et 20% poids d'alumine ainsi que 0,6% poids de Pt. Le catalyseur est alors soumis à atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 10 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 10 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000l d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 1h⁻¹ et la température de réaction de 350°C. Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI-150°C), distillat moyen (150-380°C) et résidu (380⁺°C). Les caractéristiques de l'huile obtenue sont mesurées.

Dans le tableau ci-après sont reportés les rendements pour les différentes fractions et les caractéristiques des huiles obtenus directement avec la charge et avec l'effluent hydroisomérisé sur le catalyseur A.

	Charge hydrotraitée	Effluent hydroisomérisé et déparaffiné
Catalyseur d'hydroisomérisation	/	A
Déparaffinage	au solvant -20°C*	déparaffinage catalytique
Densité des effluents à 15°C	0,790	0,779
% poids 380 ⁺ / effluents	58	69
% poids 380 ⁺ / effluents	42	31
Qualité du résidu 380 ⁺		
Rendement de déparaffinage (% poids)	6	59
Rendement huile / charge	2,5	18,3
Qualité de l'huile		
VI (Indice de Viscosité)	143	140

Répartition par coupes		
PI-150	0	12
150-380	58	57
380 ⁺	42	31
Conversion nette en 380 ⁺ (%)	/	26,2

*Le solvant utilisé pour le déparaffinage au solvant est la méthylisobutylcétone.

On note, de façon très claire, que la charge non hydroisomérisée et déparaffinée au solvant à -20°C présente un rendement en huile extrêmement faible alors qu'après l'opération d'hydroisomérisation et de déparaffinage catalytique le rendement en huile est plus élevé.

Evaluation du catalyseur A au cours d'un test effectué pour produire également des distillats moyens et de l'essence (test 2).

Le catalyseur dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 est utilisé afin d'hydroisomériser une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dans le but d'obtenir des distillats moyens (kérosène + gazole) et des essences. 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. Les principales caractéristiques de la charge hydrotraitée sont les suivantes :

point initial	170°C
point 10%	197°C
point 50%	350°C
point 90%	537°C
point final	674°C
fraction 380 ⁺ (% poids)	42
point d'écoulement	+ 73°C
densité (20/4)	0,787

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 12 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 12 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 1 h⁻¹ et la température de réaction de 365°C. Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI-150°C), kérosène (150-250°C), gazole (250-380°C) et résidu (380⁺).

Ci-après sont reportés les rendements et les caractéristiques pour les différentes fractions des effluents hydroisomérisés sur catalyseur A.

5 Répartition par coupes : (% poids)

PI - 150°C	: 17
150 - 250°C	: 33
250 - 380°C	: 47
380*	: 3

10 PI=point initial d'ébullition

Qualité des produits :

	PI - 150°C	MON=43
	150 - 250°C	Point de fumée : 53 mm
15		Freezing point : - 41°C
	250 - 380°C	Indice de cétane : > 70
		Point d'écoulement : - 25°C

Le catalyseur A permet d'obtenir de bons rendements en distillats moyens (80 % poids) à partir d'une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch et les distillats
20 moyens obtenus sont de très bonne qualité.

Amélioration de l'indice d'octane de la coupe essence

La coupe essence PI-150°C obtenue du test 2 est traitée sur un tamis moléculaire tel que la silicalite qui permet la séparation, par adsorption, d'une part des n-paraffines et des
25 paraffines mono-branchées et d'autre part des iso-paraffines. Les iso-paraffines ainsi séparées sont directement envoyées au pool essence, alors que l'essence résiduelle contenant les n-paraffines et les paraffines monobranchées est traité en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comportant 40% poids de zéolithe Beta, de rapport atomique Si/Al=15, et 60% poids d'alumine. Par ailleurs, ce catalyseur comporte 0,6% poids de platine
30 par rapport à l'ensemble alumine + zéolithe Bêta. Le rapport molaire H₂/HC utilisé pour réaliser l'hydroisomérisation des normales paraffines, issues de la coupe essence, est de 3, la pression totale de 30 bars et la pph (masse de charge injectée par unité de masse de catalyseur et par heure) est de 0,9 h⁻¹. La fraction essence ainsi récupérée, et contenant donc les iso-paraffines produites durant la réaction catalytique d'hydroisomérisation, est ensuite
35 mélangée aux iso-paraffines préalablement séparées. L'indice moteur du pool essence ainsi récupéré est de 68, c'est à dire bien supérieur à celui initial.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la production d'essences à indice d'octane amélioré à partir d'une charge hydrocarbonée, comportant les étapes successives suivantes :
 - (a) conversion de la charge avec hydroisomérisation simultanée des paraffines de la charge, ladite charge ayant une teneur en soufre inférieure à 1000ppm pds, une teneur en azote inférieure à 200 ppm pds, une teneur en métaux inférieure à 50 ppm pds, une teneur en oxygène d'au plus 0,2% pds, ladite étape se déroulant à une température de 200-500°C, sous une pression de 5-25MPa, avec une vitesse spatiale de $0,1 - 5h^{-1}$, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe,
 - (b) séparation des iso-paraffines de ladite coupe essence issue de l'étape (a), et obtention d'un effluent contenant des paraffines normales,
 - (c) au moins une partie dudit effluent est soumis à une isomérisation des paraffines par contact avec un catalyseur contenant au moins un métal hydro-déshydrogénant et au moins un solide acide, en présence d'hydrogène, de façon à produire un effluent chargé en iso-paraffines à indice d'octane amélioré.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape (c) se déroule à 70-350°C sous 0,1-7MPa avec une vitesse spatiale de 0,2-10 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure, et avec un rapport molaire H_2 /charge supérieur à 0,01.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur de l'étape (c) comporte au moins un solide acide choisi dans le groupe formé par les alumines halogénées, les zéolites, les tamis moléculaire non zéolitiques, les argiles, ledit catalyseur comporte également au moins un métal hydro-déshydrogénant du groupe VIII.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solide acide de l'étape (c) est choisi parmi la mordenite, la mazzite, ZSM-22, la zéolite bêta, SAPO-11, SAPO-41, les phyllosilicates 2 :1 dioctédriques pontés.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le métal hydro-déshydrogénant du catalyseur de l'étape (c) est le platine.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel il est utilisé pour l'étape (a) 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 et présente une surface spécifique BET de 100-500 m²/g et le catalyseur présente :

- un diamètre moyens des pores compris entre 1 – 12 nm,
- 5 - un volume poreux des pores dont le diamètre est compris entre le diamètre moyen tel que défini précédemment diminué de 3 nm et le diamètre moyen tel que défini précédemment augmenté de 3 nm 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.

10

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le support contient 5-70 % poids de silice.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel pour le catalyseur de l'étape (a) la dispersion en métal noble est inférieure à 20%.

15

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que dans le catalyseur de l'étape (a) la fraction des particules de métal noble ayant une taille inférieure à 2nm représente au plus 2% pds du métal noble déposé sur le catalyseur.

20

10. Procédé selon des revendications 8 à 9 caractérisé en ce que le support est choisi dans le groupe formé par une silice-alumine, une alumine halogénée, une alumine dopée au silicium, un mélange alumine-oxyde de titane, une zircone sulfatée, une zircone dopée au tungstène, seul ou en mélange.

25

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le support comprend en outre au moins une matrice amorphe choisie dans le groupe formé par l'alumine, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de bore, la magnésie, la zircone, l'argile.

30

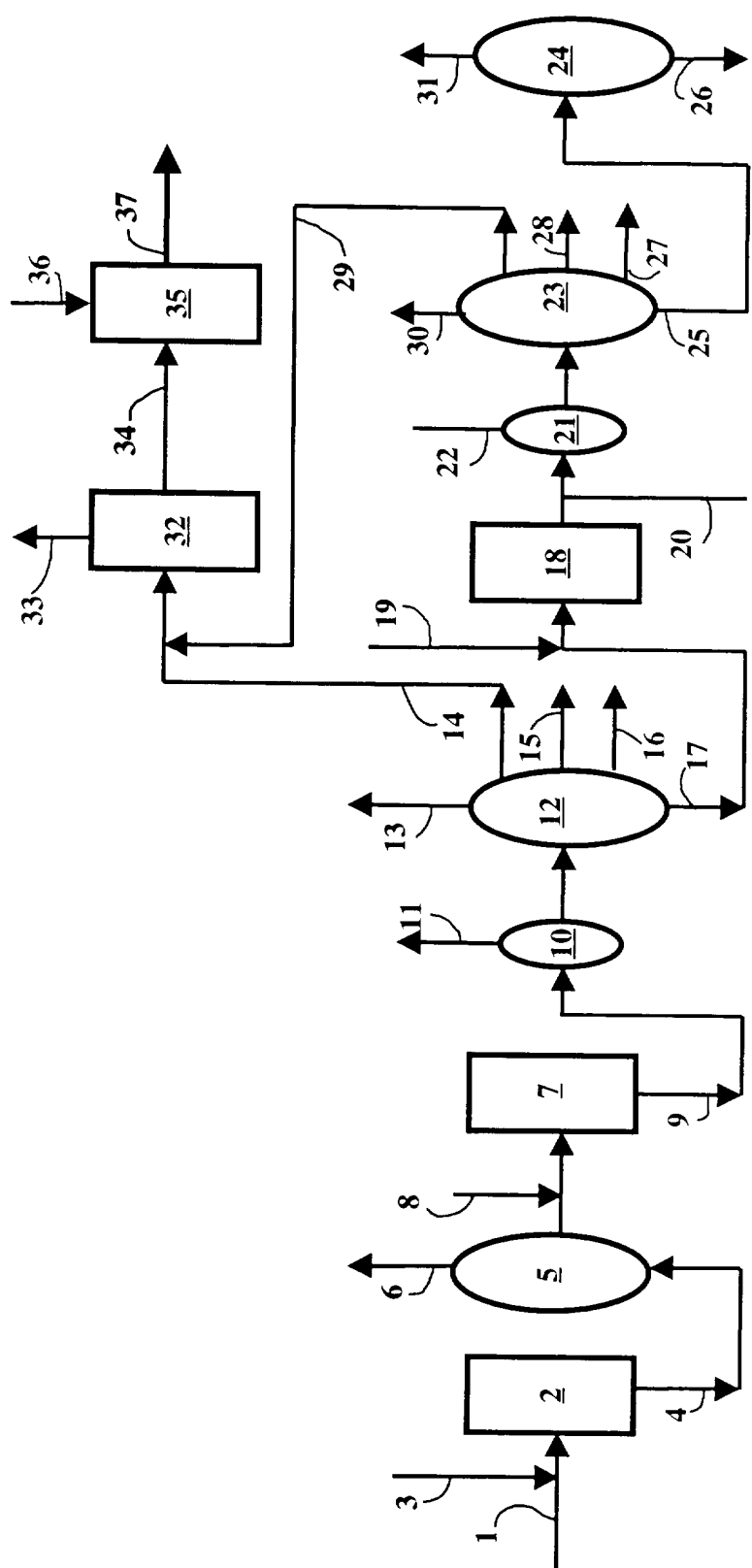
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11 caractérisé en ce que le support est constitué d'une silice-alumine amorphe.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le métal noble du catalyseur de l'étape (a) est choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium.

35

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la séparation de l'étape (b) est réalisé à l'aide de l'adsorbant et/ou de membrane.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (a) est distillé de façon à séparer au moins une coupe essence et au moins un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C, ledit résidu étant soumis à une étape (b') de déparaffinage catalytique dans lequel le catalyseur comporte au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux à ouvertures de pores ayant 9 ou 10 atomes T, T étant choisi dans le groupe formé par Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes oxygène, la distance entre deux ouvertures de pores accessibles à 9 ou 10 atomes T étant d'au plus à 0,75 nm, et ledit tamis présentant au test n-décane un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5.
16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel le tamis est une zéolithe choisie dans le groupe formé par Nu-10, EU-1, EU-13, ferrierite, ZSM-22, theta-1, ZSM-50, ZSM-23, Nu-23, ZSM-35, ZSM-38, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de l'étape (b') est soumis à une étape d'hydrofinition avant d'être distillé.
18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17 dans lequel le déparaffinage catalytique est effectué à 200-500°C, sous une pression de 0,1-25 MPa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50h⁻¹ et en présence de 50-2000l/H₂ par litre de charge.
19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18 dans lequel l'effluent issu de l'étape (b') de déparaffinage catalytique est distillé, et la fraction essence obtenue est recyclée en partie au moins dans l'étape (b) de séparation des isoparaffines.
20. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent isomérisé issu de l'étape (c) est en partie au moins recyclé dans l'une au moins des étapes suivantes : (c) d'isomérisation des paraffines, (b) de séparation des isoparaffines ou (a) de conversion-hydroisomérisation.



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 579592
FR 9912337

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP 0 471 524 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 19 février 1992 (1992-02-19) * le document en entier *	1-20
Y	EP 0 295 638 A (UNION CARBIDE CORP) 21 décembre 1988 (1988-12-21) * revendication 14 *	1-20
A	EP 0 583 836 A (SHELL INT RESEARCH) 23 février 1994 (1994-02-23) * le document en entier *	1-20
A	EP 0 280 476 A (MOBIL OIL CORP) 31 août 1988 (1988-08-31) * le document en entier *	1-20
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
29 mai 2000		Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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		