

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.03.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 04.09.92 Bulletin 92/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *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) : *Marcilly Christian, Chapus Thierry et*
Joly Jean-François.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 Catalyseur de craquage de charges hydrocarbonées riches en composés naphténiqes et/ou en paraffines
comprenant une zéolithe Y et une matrice .

⑤7 Catalyseur de craquage de charges hydrocarbonées
riches en composés naphténiqes et/ou en paraffines ren-
fermant:

a) d'environ 25 à 99% en poids d'au moins une matrice,
b) d'environ 1 à 75% en poids d'au moins une zéolithe Y
de structure faujasite dont la teneur en terres rares, expri-
mée en % poids d'oxydes de terres rares par rapport à la
zéolithe Y, est inférieure à 10%, de préférence inférieure à
6%.

FR 2 673 385 - A1



La présente invention concerne un catalyseur de conversion de charges hydrocarbonées comprenant une zéolithe Y associée à une matrice habituellement amorphe ou mal cristallisée.

5 Le catalyseur de la présente invention est particulièrement bien adapté au craquage de coupes hydrocarbonées dont les points d'ébullition initiaux et finaux sont compris entre 50 et 220°C, en particulier des coupes riches en composés naphténiques et/ou en paraffines, comme par exemple les essences légères d'hydrocraquage, en vue de produire une quantité importante de composés ayant
10 3 et/ou 4 atomes de carbone dans leur molécule et plus particulièrement du propylène, des butènes et de l'isobutane.

 La présente invention concerne également le procédé de craquage de charges hydrocarbonées dont les points d'ébullition initiaux et finaux sont
15 compris entre 50 et 220°C, et qui sont en particulier riches en composés naphténiques et/ou en paraffines, en présence du catalyseur défini ci-avant.

 Les coupes pétrolières, de point d'ébullition initiaux et finaux compris entre 50 et 220°C, et en particulier riches en composés naphténiques et/ou en
20 paraffines, comme par exemple les essences légères d'hydrocraquage, possèdent habituellement des propriétés de combustion (indices d'octane faibles) très médiocres. La voie principale de transformation de ces coupes pétrolières 50-220°C riches en composés naphténiques et/ou en paraffines est le réformage catalytique qui aboutit à la formation d'aromatiques dont la teneur
25 dans les essences est, à moyen ou long terme, condamnée à diminuer très notablement.

 Il apparait dans certains cas particuliers une importante demande en hydrocarbures légers ayant de 2 à 4 atomes de carbone dans leur molécule ou
30 en certains d'entre eux, tels que les hydrocarbures en C₃ et/ou C₄, et plus particulièrement le propylène, les butènes et l'isobutane.

 L'obtention d'une quantité importante d'isobutane est en particulier intéressante dans le cas où le raffineur dispose d'une unité d'alkylation dans

laquelle ce composé est employé comme agent d'alkylation, par exemple des coupes C_3 - C_4 contenant des oléfines, en vue de former une quantité supplémentaire d'essence à haut indice d'octane.

- 5 L'obtention de propylène est particulièrement souhaitée dans certains pays en voie de développement, où apparaît une demande importante en ce produit.

10 Le procédé de craquage catalytique de coupes 50-220°C riches en composés naphténiques et/ou en paraffines, comme par exemple les essences légères d'hydrocraquage, peut satisfaire dans une certaine mesure de telles demandes à condition en particulier d'adapter le catalyseur en vue de cette production.

15 Une manière efficace d'adapter le catalyseur, qui contient une zéolithe Y et une matrice habituellement amorphe ou mal cristallisée, est d'adapter la teneur en terres rares de la zéolithe Y contenue dans le catalyseur à l'état neuf de façon à :

20 1) craquer les molécules hydrocarbonées de la famille des naphtènes et des paraffines, en hydrocarbures à 3 et/ou 4 atomes de carbone, notamment en propylène, en butènes et en isobutane ;

25 2) limiter la formation de composés aromatiques à partir des composés naphtènes par réaction de transfert d'hydrogène entre ces naphtènes et les oléfines issues du craquage de ces mêmes naphtènes et des paraffines.

30 Le brevet US-A-4969987 décrit la conversion de coupes hydrocarbonées riches en composés naphténiques et paraffiniques. Les catalyseurs décrits sont constitués de zéolithes et de matrices. Les zéolithes décrites sont en particulier caractérisées par des valeurs de l'indice de contrainte tel qu'il est défini dans "Journal of Catalysis, 67, pages 218-222, 1981", comprises entre environ 1 et environ 12.

Les importants travaux de recherche effectués par le demandeur sur de nombreuses zéolithes l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, l'utilisation d'un catalyseur comprenant une zéolithe Y (indice de contrainte égal à 0,4 d'après "Journal of Catalysis, 67, pages 218-222, 1981"), ayant une teneur
5 en terres rares exprimée en % poids d'oxyde de terres rares T_2O_3 par rapport à la zéolithe Y (T est une terre rare de numéro atomique 57 à 71 inclus) inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 6%, de manière à ce que le paramètre de la maille élémentaire de la zéolithe Y du catalyseur à l'état équilibré au sein de l'unité de craquage catalytique soit inférieur à 2,435 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) et de
10 préférence inférieur à 2,430 nm, permet de maximiser la production de composés en C_3 et/ou C_4 et de minimiser la production de composés aromatiques non désirés.

Le catalyseur de la présente invention renferme une zéolithe Y de structure faujasite (Zeolite Molecular Sieves Structure, chemistry and use, D.W. Breck, J. Willey and Sons, 1973). Parmi les zéolithes Y que l'on peut utiliser, on emploiera de préférence une zéolithe Y stabilisée, couramment appelée ultrastable ou USY soit sous forme partiellement échangée avec des cations de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus de façon à ce que sa teneur en terres rares
15 exprimée en % poids d'oxydes de terres rares soit inférieure à 10%, de préférence inférieure à 6%, soit sous forme hydrogène. La teneur en terres rares de la zéolithe Y utilisée dans l'invention est ainsi choisie de façon à ce que la zéolithe Y du catalyseur à l'état d'équilibre au sein de l'unité de craquage catalytique soit caractérisée par une valeur du paramètre de la maille élémentaire inférieure à
20 2,435 nm et de préférence inférieur à 2,430 nm.

Le catalyseur de la présente invention renferme également au moins une matrice habituellement amorphe ou mal cristallisée choisie par exemple dans le groupe formé par la silice, l'alumine, la magnésie, les mélanges silice-alumine,
30 les mélanges silice-magnésie et l'argile.

Le catalyseur selon l'invention renferme :

a) d'environ 25 à 99%, de préférence d'environ 40 à 95% et d'une manière souvent
35 avantageuse d'environ 50 à 85% en poids d'au moins une matrice,

b) d'environ 1 à 75%, de préférence d'environ 5 à 60% et d'une manière souvent
avantageuse de 15 à 50%, en poids d'au moins une zéolithe Y de structure
faujasite, dont la teneur en terres rares exprimée en %poids d'oxydes de terres
rares par rapport à la zéolithe Y est inférieure à 10 %, de préférence inférieure
5 à 6 %.

Le catalyseur objet de la présente invention peut être préparé par toutes
les méthodes bien connues de l'homme du métier.

10 Ainsi le catalyseur peut être obtenu par mélange mécanique d'un premier
produit contenant la zéolithe Y et d'une matrice. Ce mélange mécanique est
habituellement séché, de préférence par atomisation ("Spray-Drying"), par
exemple à une température d'environ 100 à 500°C, habituellement durant environ
0,1 à 30 secondes. Après séchage par atomisation, le produit obtenu peut encore
15 contenir environ 1 à 30% en poids de matière volatile (eau et ammoniac).

Le procédé de craquage catalytique selon l'invention utilisé pour transformer
sélectivement des coupes hydrocarbonées riches en composés naphténiques
et/ou en paraffines, comme par exemple les essences légères d'hydrocraquage,
20 est habituellement effectué soit en lit fluide (comme le FCC ou "Fluid Catalytic
Cracking"), soit en lit mobile (comme le TCC) dans lequel le catalyseur selon
l'invention circule en permanence entre la zone réactionnelle et le régénérateur
où il est débarrassé du coke par combustion en présence d'un gaz contenant de
l'oxygène. On entend par coupes hydrocarbonées riches en composés
25 naphténiques et/ou en paraffines des coupes hydrocarbonées dont la teneur
totale en composés naphténiques et/ou en paraffines (c'est-à-dire la somme de
la teneur en composés naphténiques et de la teneur en paraffines) est d'au moins
50% en poids, habituellement d'au moins 80% en poids.

30 Les conditions générales des réactions de craquage catalytique sont
particulièrement bien connues pour ne pas être répétées ici dans le cadre de la
présente invention (voir par exemple les brevets US-A-3293192, US-A-3449070,
US-A-3607043 et US-A-4415438).

Cependant, dans le but de produire la plus grande quantité possible d'hydrocarbures gazeux à 3 et 4 atomes de carbone dans leur molécule, et notamment du propylène, des butènes et de l'isobutane, il est souvent avantageux d'utiliser des températures dans la zone réactionnelle comprises
5 entre 400 et 800°C, de préférence entre 500 et 700°C. De même, le rapport pondéral poids de catalyseur sur poids de charge peut être avantageusement compris entre 3 et 15.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.
10

EXEMPLE 1 : Catalyseur conforme à l'invention et conditions de tests.

15 Le catalyseur de craquage est ici caractérisé par une teneur pondérale en zéolithe Y voisine de 35% et une teneur pondérale en matrice de 65%. La teneur pondérale en terres rares de cette zéolithe Y, exprimée en % poids d'oxydes de terres rares par rapport à la zéolithe Y, est d'environ 2% et son paramètre de maille élémentaire est de 2,460 nm.

20

Ce catalyseur est noté CAT₁.

Un traitement hydrothermique sous 100% de vapeur d'eau, à 700°C et pendant une durée de 15 heures est appliqué au catalyseur CAT₁ afin de simuler
25 le vieillissement subi par le catalyseur dans l'unité de craquage catalytique.

Le paramètre cristallin de la zéolithe Y du catalyseur CAT₁ après le traitement hydrothermique est égal à 2,428 nm.

30 Le catalyseur vieilli est ensuite introduit dans le réacteur d'une microunité de test catalytique MAT. L'aptitude du catalyseur à convertir une charge riche en composés naphéniques et en paraffines est ensuite déterminée dans les conditions suivantes :

masse de catalyseur = 5 g

rapport pondéral catalyseur/charge = C/O = 6,2 pour CAT₁

durée de l'injection de la charge = 9 secondes

températures = 530, 560 et 600°C.

5

La composition (en % poids) de la charge utilisée est reportée dans le tableau

1.

Tableau 1

Nombre de Carbone	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	total par famille
paraffines	0,17	6,03	12,08	12,80	7,38	1,58	-	40,04
oléfines	-	-	-	-	-	-	-	0
naphtènes	0,08	5,42	17,14	21,60	9,96	1,56	-	55,76
aromatiques	-	0,45	1,14	1,61	0,88	0,09	0,03	4,20
total	0,25	11,90	30,36	36,01	18,22	3,23	0,03	100

EXEMPLE 2 : Catalyseur non conforme à l'invention

10

Le catalyseur de craquage est ici caractérisé par une teneur pondérale en zéolithe Y voisine de 20% et une teneur pondérale en matrice voisine de 80%. La teneur en terres rares de cette zéolithe Y, exprimée en % poids d'oxydes de terres rares par rapport à la zéolithe Y, est d'environ 15,6% et son paramètre de maille élémentaire est de 2,468 nm.

15

Ce catalyseur est noté CAT₂.

Un traitement hydrothermique sous 100% de vapeur d'eau, à 730°C et pendant une durée de 15 heures est appliqué au catalyseur CAT₂ afin de simuler le vieillissement subi par le catalyseur dans l'unité de craquage catalytique.

- 5 Le paramètre cristallin de la zéolithe Y du catalyseur CAT₂ après le traitement hydrothermique est égal à 2,436 nm.

10 Le catalyseur vieilli est ensuite introduit dans le réacteur d'une microunité de test catalytique MAT. L'aptitude du catalyseur à convertir une charge riche en composés naphthéniques et en paraffines est ensuite déterminée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le catalyseur CAT₁ et qui sont décrites dans l'exemple 1, excepté le fait que le rapport pondéral catalyseur/charge (=C/O) est ici de 10. Les deux catalyseurs sont testés à deux C/O différents de façon à ce que le rapport pondéral zéolithe/charge soit identique.

15

EXEMPLE 3 : Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs CAT₁ et CAT₂.

20

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

25 Ces résultats montrent très clairement que les rendements, à partir d'une même charge hydrocarbonée et dans les mêmes conditions de tests catalytiques, en isobutane et en composés en C₃ et C₄ sont nettement améliorés quand on utilise un catalyseur contenant une zéolithe Y dont la teneur en terres rares, exprimée en %poids par rapport à la zéolithe Y, est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 6%.

Tableau 2

	T=530°C		T=560°C		T=600°C	
rendements (%poids)	CAT ₁	CAT ₂	CAT ₁	CAT ₂	CAT ₁	CAT ₂
C ₃ totaux	12,47	10,66	16,29	12,48	19,04	17,21
C ₄ totaux	24,32	21,56	25,42	20,85	26,02	24,21
C ₃ ⁼	4,32	5,34	6,30	6,48	8,60	9,15
C ₄ ⁼	1,81	2,92	2,44	3,23	4,16	4,5
iC ₄	17,38	14,31	17,72	13,20	16,29	14,52

C₃⁼ : propylène ; C₄⁼ : butènes ; iC₄ : isobutane.

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur renfermant:
 - a) d'environ 25 à 99% en poids d'au moins une matrice,
 - b) d'environ 1 à 75% en poids d'au moins une zéolithe Y de structure faujasite dont la teneur en terres rares, exprimée en % poids d'oxydes de terres rares par rapport à la zéolithe Y, est inférieure à 10%.
2. Catalyseur selon la revendication 1 renfermant:
 - a) d'environ 40 à 95% en poids de matrice,
 - b) d'environ 5 à 60% en poids de ladite zéolithe Y.
3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel ladite zéolithe Y possède une teneur en terres rares, exprimée en % poids d'oxydes de terres rares par rapport à la zéolithe Y, inférieure à 6%.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ladite matrice est choisie dans le groupe formé par la silice, l'alumine, la magnésie, les mélanges silice-alumine, les mélanges silice-magnésie et l'argile.
5. Procédé de craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée riche en composés naphténiques et/ou en paraffines, caractérisé en ce qu'il s'effectue en présence d'un catalyseur défini selon l'une des revendications 1 à 4.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la température opératoire est comprise entre 400 et 800°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 et 6 dans lequel le rapport pondéral poids de catalyseur sur poids de charge est compris entre 3 et 15.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9102583
FA 453659

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO-A-8 602 020 (UNION CARBIDE) * Revendications 1-24; pages 32,33 * ---	1-7
X	GB-A-2 022 439 (EXXON) * Revendications 1-10 * ---	1-7
X	US-A-4 218 307 (GRACE & CO.) * Revendications 1-4 * ---	1-7
X	GB-A-2 084 892 (EXXON) * Revendications 1-14 * ---	1-7
X	EP-A-0 124 716 (ASHLAND OIL) * Revendications 1-10 * -----	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B 01 J
Date d'achèvement de la recherche 05-11-1991		Examineur 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		