

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 922 747 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**29.10.2003 Bulletin 2003/44**

(51) Int Cl.7: **C10G 45/62**

(21) Numéro de dépôt: **98402869.6**

(22) Date de dépôt: **19.11.1998**

(54) **Procédé d'isomérisation des coupes paraffiniques C5-C8 riches en paraffines à plus de sept atomes de carbone**

Verfahren zur Isomerisierung von C5-C8 paraffinischen Schnitten mit hohem Gehalt an Paraffinen mit mehr als sieben Kohlenstoffatomen

Process for isomerisation of C5-C8 paraffinic fractions rich in paraffins with more than seven carbon atoms

(84) Etats contractants désignés:  
**DE GB IT NL**

(30) Priorité: **25.11.1997 FR 9714892**

(43) Date de publication de la demande:  
**16.06.1999 Bulletin 1999/24**

(73) Titulaire: **Institut Français du Pétrole**  
**92500 Rueil Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Benazzi, Eric**  
**78400 Chatou (FR)**

- **Cauffriez, Hervé**  
**78380 Bougival (FR)**
- **Clause, Olivier**  
**78400 Chatou (FR)**
- **Joly, Jean-François**  
**69006 Lyon (FR)**
- **Travers, Christine**  
**92500 Rueil Malmaison (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 495 277 EP-A- 0 661 095**  
**EP-A- 0 749 780 BE-A- 594 884**  
**US-A- 3 969 425 US-A- 4 085 067**

**EP 0 922 747 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** La présente invention concerne un procédé d'isomérisation en présence d'hydrogène (également parfois appelé procédé d'hydro-isomérisation), d'une charge comprenant en majeure partie des paraffines normales (également appelées n-paraffines ou normales paraffines) contenant de 5 à 8 atomes de carbone molécule.

**[0002]** La suppression des alkyles de plomb dans les essences automobiles, notamment à des fins de protection de l'environnement, a généré un développement des procédés de production de paraffines ramifiées qui ont un meilleur indice d'octane que les composés linéaires, et en particulier du procédé d'isomérisation des paraffines normales en paraffines ramifiées. Ce procédé revêt actuellement une importance croissante dans l'industrie pétrolière.

**[0003]** L'isomérisation du n-butane (butane normal) permet de produire de l'isobutane qui peut être utilisé dans différentes applications. Parmi ces applications on peut citer : les procédés d'alkylation des oléfines légères pour produire des coupes paraffiniques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule. Cette alkylation est réalisée par au moins une isoparaffine, elle permet d'obtenir des coupes qui présentent de hauts indices d'octane. L'isobutane peut également, après déshydrogénation, être utilisé dans la réaction d'éthérisation par le méthanol ou l'éthanol. Les éthers ainsi obtenus -le méthyl tertio butyl éther (MTBE) ou l'éthyl tertio butyl éther (ETBE)- ont de hauts indices d'octane et peuvent être directement incorporés à l'essence.

**[0004]** Le procédé d'isomérisation des paraffines contenant 5 et 6 atomes de carbone par molécule conduit également à la production de bases essences à hauts indices d'octane qui peuvent être directement incorporées aux fractions essence. Ce dernier procédé a fait l'objet de nombreux travaux, trois types de catalyseurs différents sont traditionnellement utilisés pour réaliser cette réaction d'isomérisation :

- les catalyseurs de type Friedel et Crafts, tels que les catalyseurs contenant du chlorure d'aluminium, qui sont utilisés à basses températures (environ 20 à 130°C),
- les catalyseurs à base de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 45<sup>ème</sup> édition, 1964-1965) déposés sur alumine et contenant généralement un halogène, qui sont utilisés à des températures moyennes (environ 110 à 160°C). Les brevets US-A-2.906.798, US-A-2.993.398, US-A-3.791.960, US-A-4.113.789, US-A-4.149.993, US-A-4.804.803 décrivent, par exemple, ce type de catalyseurs,
- les catalyseurs zéolithiques comprenant un métal du groupe VIII déposé sur une zéolithe, qui sont utilisés à des températures élevées (de 250 °C à 350 °C), ces catalyseurs conduisent à l'obtention d'un mélange d'hydrocarbures ayant un indice d'octane amélioré mais moins bon que celui obtenu par les procédés utilisant les catalyseurs cités ci-dessus, cependant ils présentent l'avantage d'être plus faciles à mettre en oeuvre et plus résistants aux poisons. Leur faible acidité ne permet pas de les employer pour l'isomérisation du n-butane. Le brevet US-A- 4.727.217 décrit ce type de catalyseurs.

**[0005]** Les procédés actuels d'isomérisation des paraffines contenant 5 et 6 atomes de carbone utilisant des catalyseurs de type alumine chlorée et comprenant du platine sont des catalyseurs à haute activité. Ces procédés sont utilisés sans recyclage (en anglais "once through"), ou avec un recyclage partiel après fractionnement des paraffines normales non converties, ou encore avec un recyclage total après passage sur des systèmes de tamis moléculaires en phase liquide. Ces procédés conduisent à l'obtention d'une base pour carburants ne contenant pas d'aromatiques et dont l'indice d'octane recherche (en anglais Research Octane Number : R.O.N.) est généralement compris entre 82 et 88, le procédé d'isomérisation des paraffines normales utilisé comprend ou non un recyclage.

**[0006]** De nombreux brevets ont pour objet des catalyseurs monométalliques à base de platine déposé sur une alumine halogénée, et leur utilisation dans des procédés d'isomérisation des paraffines normales. On peut citer le brevet US-A-3 963 643, qui impose un traitement par un composé de type Friedel et Crafts suivi par un traitement avec un composé chloré comportant au moins deux atomes de chlore, ce traitement s'appliquant plus particulièrement aux hydrocarbures à chaîne linéaire contenant de 4 à 6 atomes de carbone. Le brevet US-A-5 166 121 décrit un catalyseur comprenant de l'alumine gamma mise en forme sous forme de billes et comportant entre 0,1 et 3,5 % d'halogène sur le support. La teneur en halogène, de préférence en chlore, déposée sur le support est extrêmement faible.

**[0007]** Un inconvénient majeur de ces procédés, selon l'état actuel des connaissances mises à la disposition du public, est qu'ils ne permettent pas de traiter convenablement des charges présentant des teneurs en paraffines normales contenant au moins 7 atomes de carbone par molécule supérieures à environ 2 % en poids. Les conditions opératoires connues pour favoriser l'isomérisation des coupes contenant des paraffines à 5 et 6 atomes de carbone par molécule conduisent à des taux de craquage des paraffines contenant au moins 7 atomes de carbone et plus par molécule trop importants (de l'ordre de 20 à 80% pour les paraffines en C7). L'examen de l'art antérieur montre que

des catalyseurs ont été étudiés pour l'isomérisation des paraffines normales à 7 atomes de carbone. Dans ces procédés, la température de réaction est généralement supérieure à 200°C et souvent à 300°C et le rapport du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures est supérieur à 1. Ces conditions opératoires ne favorisent pas l'obtention de paraffines très ramifiées. Les données d'équilibre thermodynamique montrent en effet que le taux

de ramification des paraffines diminue quand la température augmente.

**[0008]** Le brevet FR 2735993, décrit un catalyseur et son utilisation dans des procédés d'isomérisation des paraffines normales contenant de 4 à 6 atomes de carbone. Ce catalyseur contient au moins un halogène, de façon préférée cet halogène est le chlore, au moins un métal du groupe VIII et un support mis en forme comprenant de l'alumine gamma et/ou éventuellement de l'alumine  $\epsilon$ , le catalyseur étant caractérisé en ce que la plus petite dimension moyenne dudit support est d'environ 0,8 à 2 mm, de préférence d'environ 1 à 1,8 mm, et en ce que sa teneur en chlore est d'environ 4,5 à 15 % en poids, de préférence d'environ 5 à 12% en poids. Ce catalyseur est préparé par halogénéation d'un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIII sur un support d'alumine. Une fois le dépôt du métal effectué, le support peut subir un traitement d'activation sous air et/ou sous azote.

**[0009]** La publication EP 0 495 277 décrit un catalyseur et son utilisation dans des procédés d'isomérisation des paraffines normales contenant de 4 à 7 atomes de carbone. Ce catalyseur contient un halogène, de façon préférée cet halogène est le Chlore, un métal du groupe du platine et un support mis en forme comprenant de l'alumine, le catalyseur étant caractérisé en ce que sa teneur en chlore est de 1 à 15 % en poids et que sa teneur en métal du groupe du platine est de 0,01 à 2% en poids. La réaction d'isomérisation s'effectue à une température comprise entre 125 et 165°C.

**[0010]** Un catalyseur halogéné peut également être préparé à partir d'un support, mis en forme et traité à la vapeur d'eau. Un tel catalyseur fait l'objet d'une demande de brevet de la part de la demanderesse, déposée le même jour que la présente demande, et dans laquelle est décrit un catalyseur contenant au moins un halogène, au moins un métal du groupe VIII et un support comprenant de l'alumine gamma et/ou de l'alumine  $\epsilon$ , mis en forme, et traité sous un flux de gaz contenant de la vapeur d'eau.

**[0011]** La présente invention concerne un procédé d'isomérisation en présence d'hydrogène d'une charge comprenant en majeure partie des paraffines normales contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, caractérisé en ce que la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule contenues dans la charge est comprise entre 2 et 90 % poids par rapport à la charge, et en ce que ladite charge est traitée dans au moins une zone réactionnelle, contenant au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant un support, au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, la réaction étant effectuée à une température comprise entre 70 et 95°C.

**[0012]** La présente invention concerne également un procédé permettant d'augmenter l'indice d'octane d'une coupe pétrolière comprenant des paraffines normales contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule. La présente invention permet en particulier de s'affranchir des inconvénients précités. En effet, le procédé selon l'invention permet de convertir des charges pour lesquelles la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule contenues dans ladite charge est comprise entre 2 et 90 % poids, de préférence entre 5 et 90 % poids, de manière plus préférée entre 20 et 90% poids et de façon très préférée entre 40 et 90 % poids. Le procédé selon la présente invention permet, à partir d'une charge à traiter comprenant des paraffines normales contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, d'obtenir un rendement en paraffines ramifiées contenant au moins 5 atomes de carbone par molécule supérieur à 85 % poids.

**[0013]** Le procédé selon la présente invention utilise au moins une zone réactionnelle qui comprend au moins un réacteur contenant, de préférence, au moins un catalyseur solide acide en lit fixe, la température de réaction est comprise entre 70 et 95°C. Le catalyseur utilisé comprend un support, préférentiellement à base d'alumine, contenant au moins un halogène, la teneur en halogène étant comprise entre 0,1 et 15 % en poids, et au moins un métal du groupe VIII. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention on utilise un catalyseur à base d'alumine chlorée.

**[0014]** Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient au moins un métal du groupe VIII sur un support préférentiellement à base d'alumine, sur ce support est déposé au moins un halogène, préférentiellement choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de manière plus préférée l'halogène est le chlore. La teneur en halogène est comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 4 et 12%. en poids Le support du catalyseur comprend préférentiellement essentiellement de l'alumine. L'alumine utilisée préférentiellement dans le procédé selon l'invention peut être de l'alumine gamma et/ou éventuellement de l'alumine  $\epsilon$  (c'est-à-dire être constituée soit d'alumine gamma, soit d'alumine  $\epsilon$ , soit d'un mélange de ces deux alumines). Lorsque l'on ajoute de l'alumine gamma à l'alumine  $\epsilon$ , l'alumine du support comprend entre 50 et 100 % en poids, de préférence entre 80 et 100 % en poids d'alumine  $\epsilon$ , de manière plus préférée 80 à 95% poids d'alumine  $\epsilon$ , le complément étant de l'alumine gamma.

**[0015]** La plus petite dimension moyenne du support du catalyseur est d'environ 0,8 à 2 mm, de préférence d'environ 1 à 1,8 mm. De préférence, ledit support est formé essentiellement de billes de diamètre moyen d'environ 0,8 à 2 mm, de préférence d'environ 1 à 1,8 mm, ou bien ledit support est formé essentiellement d'extrudés dont la plus petite dimension est d'environ 0,8 à 2 mm, de préférence d'environ 1 à 1,8 mm, c'est-à-dire que les extrudés ont été mis en

forme à partir de toute technique d'extrusion connue de l'homme du métier, comme par exemple une filière de diamètre d'environ 0,8 à 2 mm, de préférence d'environ 1 à 1,8 mm.

**[0016]** L'alumine gamma éventuellement présente dans le support du catalyseur possède une surface spécifique d'environ 150 à 300 m<sup>2</sup>/g et de préférence d'environ 180 à 250 m<sup>2</sup>/g, et un volume poreux total généralement d'environ 0,4 à 0,8 cm<sup>3</sup>/g et de manière préférée d'environ 0,45 à 0,7 cm<sup>3</sup>/g.

L'alumine  $\epsilon$ ta éventuellement présente dans le support du catalyseur possède une surface spécifique d'environ 400 à 600 m<sup>2</sup>/g et de préférence d'environ 420 à 550 m<sup>2</sup>/g, et un volume poreux total d'environ 0,3 à 0,5 cm<sup>3</sup>/g et de manière préférée d'environ 0,35 à 0,45 cm<sup>3</sup>/g.

**[0017]** Le métal du groupe VIII est choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel. Dans le cas préféré où ledit métal est le platine ou le palladium, la teneur est d'environ 0,05 à 2 % poids et de manière préférée d'environ 0,1 à 1,5 % poids. Dans le cas préféré où ledit métal est le nickel, la teneur pondérale est d'environ 0,1 à 10 % poids et de manière préférée d'environ 0,2 à 6 % poids.

**[0018]** La préparation du catalyseur s'effectue généralement par mise en forme du support. Le dit support mis en forme peut éventuellement subir un traitement sous vapeur d'eau à haute température avant ou après le dépôt d'au moins un métal du groupe VIII. Une halogénéation, de préférence une chloration, est ensuite effectuée. Il est également possible et préféré d'effectuer une étape d'activation sous hydrogène, avant ladite étape d'halogénéation. Chaque étape du procédé de préparation du support selon l'invention est explicitée ci-après.

**[0019]** Dans le cas où les deux types d'alumines (gamma et  $\epsilon$ ta) sont présentes dans le support du catalyseur, ces deux types d'alumines sont de préférence mélangées et mises en forme ensemble, selon toute technique connue de l'homme du métier, par exemple par extrusion au travers d'une filière, par pastillage ou par dragéification. Mais il est aussi possible de mettre les deux types d'alumine en forme séparément, puis de procéder au mélange des deux alumines mises en forme. Dans tous les cas, la plus petite dimension de la forme géométrique décrite par le support après mise en forme est d'environ 0,8 à 2 mm, de préférence d'environ 1 à 1,8 mm, ce qui permet d'obtenir, lors de l'étape d'halogénéation du support, une teneur en halogène suffisante pour une durée d'halogénéation réduite.

Le support subit préférentiellement un traitement à haute température sous vapeur d'eau. Le traitement hydrothermal est réalisé généralement pendant 0,5 à 6 heures par exemple à une température d'environ 200 à 700°C sous flux de gaz par exemple l'air et/ou l'azote. Le gaz doit contenir de l'eau par exemple à des teneurs d'environ 0,2 % à 100 % en volume et de préférence d'environ 0,3 % à 20 % en volume. L'activation de l'alumine par la vapeur d'eau permet d'obtenir des catalyseurs beaucoup plus acides et donc beaucoup plus actifs en isomérisation.

**[0020]** Au moins un métal hydrogénant du groupe VIII, choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium, et le nickel, est ensuite déposé sur le support par toute technique connue de l'homme du métier, par exemple par échange anionique sous forme d'acide hexachloroplatinique dans le cas du platine ou sous forme de chlorure dans le cas du palladium. Le traitement hydrothermal peut être réalisé après dépôt du métal sur le support.

**[0021]** Le support comprenant le métal déposé peut alors éventuellement subir un traitement sous hydrogène ce qui permet d'obtenir une phase métallique active. La procédure de ce traitement sous hydrogène comprend par exemple une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction qui est d'environ 300 à 700°C, et de préférence comprise entre 340 à 680°C, suivie d'un maintien de cette température, généralement pendant 1 à 6 heures, de préférence pendant 1,5 à 4,5 heures.

**[0022]** L'étape d'halogénéation peut être effectuée selon n'importe quelle technique connue de l'homme du métier. L'halogène, de préférence le chlore, est déposé préférentiellement à partir de n'importe quel composé carboné comprenant également des atomes d'halogène et connu pour réaliser une halogénéation, de préférence dans des conditions que l'homme du métier jugera raisonnables tant au niveau du traitement des effluents, que de la durée de l'halogénéation ou du coût. Pour cette raison l'utilisation du chlorure d'hydrogène est rarement retenue sans être cependant complètement exclue. L'halogénéation, de préférence la chloration, de l'alumine est effectuée directement dans l'unité d'isomérisation avant l'injection de la charge à traiter, ou hors site : dans une unité séparée, prévue pour l'halogénéation. L'halogénéation peut être effectuée par tout agent carboné halogénant, de préférence chlorant, connu de l'homme du métier. De manière préférée, dans le cas où l'halogène est le chlore, on utilise habituellement le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme.

**[0023]** Dans le procédé de préparation du catalyseur, il est aussi possible de procéder au traitement d'halogénéation préalablement au traitement de réduction sous hydrogène. Dans ce cas, le traitement de réduction sous hydrogène peut avoir lieu en dehors de l'unité (ex situ), ce qui implique de prendre des précautions particulières pour le transport dudit catalyseur jusqu'à ladite unité, ou bien ledit traitement peut avoir lieu au sein de l'unité ("in-situ") juste avant l'utilisation dudit catalyseur.

**[0024]** La présente invention concerne un procédé d'isomérisation d'une charge comprenant en majeure partie des paraffines normales contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, caractérisé en ce que la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule contenues dans la charge est comprise entre 2 et

90 % poids, de préférence entre 5 et 90 % poids, de manière plus préférée entre 20 et 90 % poids, et de façon très préférée entre 40 et 90 % poids par rapport à la charge, et en ce que ladite charge est traitée dans au moins une zone réactionnelle, contenant de préférence au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant un support, au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, la réaction étant effectuée à une température comprise entre 70 et 95°C la charge à traiter contenant préférentiellement au moins un composé halogéné, de manière plus préférée un composé chloré, dont la teneur pondérale dans ladite charge est comprise entre 50 et 2000 ppm, et le plus souvent entre 50 et 300 ppm, par exemple du perchloréthylène  $C_2Cl_4$ .

**[0025]** Deux modes de réalisation de l'invention peuvent être considérés, il seront choisis en fonction de la valeur de l'excès d'hydrogène par rapport à la quantité d'hydrogène consommé par les réactions d'hydrogénation, d'ouverture des cycles naphthéniques et de craquage des paraffines. Ceci peut aussi s'exprimer par le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures de l'effluent sortant du réacteur.

**[0026]** Dans le premier mode de réalisation de l'invention on utilise un faible excès d'hydrogène, de façon à ce que le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé sur la base de la composition de l'effluent sortant du réacteur soit comprise entre 0,06 et 0,3, de préférence 0,06 et 0,2. Dans ce cas il n'est pas nécessaire de recycler l'hydrogène non consommé vers l'entrée du réacteur. On opère alors à «hydrogène perdu».

**[0027]** Dans le second mode de réalisation de l'invention, on utilise un large excès d'hydrogène. Le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé sur la base de la composition de l'effluent en sortie de réacteur est alors comprise entre 0,3 et 10, de préférence entre 0,3 et 5, et d'une manière encore plus préférée entre 0,5 et 3. Dans ce cas l'excès d'hydrogène est recyclé vers l'entrée du réacteur par exemple au moyen d'un ballon de séparation gaz-liquide et d'un compresseur de recyclage. Selon ce mode de l'invention il est possible d'ajuster la pression partielle d'hydrogène dans une plage plus étendue que dans le premier mode de réalisation.

**[0028]** Les gammes préférées de conditions opératoires données ci-après s'appliquent aux deux modes de réalisation de l'invention.

La vitesse volumique horaire (PPH) définie comme le débit massique de charge à traiter par masse de catalyseur et par heure est d'environ de 0,2 à 10 kg de charge par kg de catalyseur et par heure ( $0,2 \text{ à } 10 \text{ h}^{-1}$ ), de préférence d'environ 0,3 à 5 kg de charge par kg de catalyseur et par heure ( $0,3 \text{ à } 5 \text{ h}^{-1}$ ) et d'une manière encore plus préférée entre 0,5 et 2 kg de charge par kg de catalyseur et par heure ( $0,5 \text{ à } 2 \text{ h}^{-1}$ ).

La pression du réacteur est d'environ 0,1 à 10 MPa relatifs, de préférence d'environ 0,5 à 8 MPa relatifs, de manière plus préférée entre 2 et 5 MPa.

La température du réacteur est comprise entre 70 et 95°C.

**[0029]** L'utilisation d'un catalyseur comprenant un support, au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, dans les conditions opératoires indiquées ci-devant conduit d'une façon surprenante à l'obtention de niveaux de conversion élevés des n-paraffines C5-C8, et plus particulièrement du n-heptane tout en conservant des rendements élevés en isomérats, c'est-à-dire en essence légère essentiellement constituée d'hydrocarbures contenant de 5 à 8 atomes de carbone. L'utilisation de ce catalyseur permet donc d'obtenir un faible taux de craquage.

**[0030]** Le procédé selon l'invention peut traiter tous types de charges comprenant en majeure partie des paraffines normales contenant de 5 à 8 atomes de carbone, des naphthènes, des aromatiques (en quantités habituellement inférieure à 10% poids). Plus particulièrement, le procédé selon l'invention permet de traiter des coupes paraffiniques dont la chaîne contient de 5 à 8 atomes de carbone, et dans lesquelles la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule comprises dans la coupe est comprise entre 2 à 90 % poids, de façon préférée entre 5 et 90 % poids, de manière plus préférée entre 20 et 90 % poids et de façon très préférée de 40 à 90 % poids.

**[0031]** On veillera de préférence à ce que les charges du procédé selon l'invention soient exemptes d'eau, d'oxygène, de soufre et d'une façon plus générale de tous les composés connus comme étant des poisons ou des inhibiteurs des catalyseurs à base d'alumine halogénée.

**[0032]** Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

## EXEMPLES :

**[0033]** On utilise un réacteur d'un volume de 200 ml, alimenté en mode d'écoulement ascendant des fluides par le mélange constitué par la charge à traiter et par l'hydrogène. L'effluent sortant du réacteur est refroidi puis analysé par chromatographie en phase vapeur.

### Exemple 1 (conforme à l'invention)

**[0034]** Pour cet exemple on utilise un catalyseur industriel à base d'alumine chloré commercialisé par la société Procatylse sous la référence IS 612A.

## EP 0 922 747 B1

**[0035]** On utilise par ailleurs un réacteur d'un volume de 200 ml, alimenté en mode d'écoulement ascendant des fluides par le mélange constitué par la charge à traiter et par l'hydrogène. L'effluent sortant du réacteur est refroidi puis analysé par chromatographie en phase vapeur.

**[0036]** Les conditions opératoires sont les suivantes : Le réacteur est alimenté en une charge comprenant des hydrocarbures contenant de 5 à 7 atomes de carbone et 800 ppm en poids de perchloréthylène ( $C_2Cl_4$ ) au débit 87 g/h, la masse du catalyseur étant de 86 g, la PPH est de 1,01 h<sup>-1</sup>. Le débit d'hydrogène est de 4,5 10<sup>-9</sup> l/h. La pression totale est de 3 MPa relatifs. Deux isomérisations à des températures différentes sont effectuées sur la même charge, l'isomérisation 1 est effectuée à une température de 105 °C, le rapport R1 du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé en sortie de réacteur est égal à 0,14, l'isomérisation 2 est effectuée à 115 °C et le rapport R2 du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé en sortie de réacteur est égal à 0,11.

**[0037]** Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

tableau 1

Composés	Charge (% en poids)	Après isomérisation 1 (% en poids)	Après isomérisation 2 (% en poids)
C2-C4	0,74	5,19	7,15
iC5	4,19	6,72	7,62
nC5	10,53	7,67	7,5
cyclopentane	0,28	0,27	0,28
iC6	4,01	4,32	4,73
nC6	1,06	0,82	0,88
cyclohexane	1,4	3,04	2,6
méthylcyclopentane	1,01	1,66	1,62
benzène	0,01	0	0
<b>nC7</b>	<b>65,7</b>	<b>20,00</b>	<b>17,35</b>
<b>iC7</b>	<b>11,7</b>	<b>50,31</b>	<b>50,27</b>

	Isomérisation 1	Isomérisation 2
conversion nC5	29%	27%
conversion nC6	17%	22,60%
<b>conversion nC7</b>	<b>73,6 %</b>	<b>69,60%</b>
rendement C5+	93,5 %	95,50%

**[0038]** Les résultats du tableau 1 montrent que l'on obtient des niveaux de conversion du n-heptane de l'ordre de 70%, tout en ne produisant que 4,45% en poids de produits légers pour une isomérisation effectuée à 105 °C et 6,41% en poids pour une isomérisation effectuée à 115 °C. Par produits légers, on entend une fraction essentiellement constituée d'hydrocarbures contenant de 2 à 4 atomes de carbone.

**[0039]** Ces résultats sont d'un grand intérêt du point de vue industriel car les conditions opératoires sont très douces : les températures étant de 105 °C et 115 °C.

### Exemple 2

**[0040]** Dans cet exemple on utilise le même catalyseur et le même réacteur que dans l'exemple 1.

**[0041]** Le réacteur est alimenté en une charge comprenant des hydrocarbures contenant de 5 à 7 atomes de carbone et 800 ppm poids de perchloréthylène ( $C_2Cl_4$ ) au débit 84 g/h, la masse du catalyseur étant de 84 g, la PPH est de 1 h<sup>-1</sup>. Le débit d'hydrogène est de 60 10<sup>-9</sup> l/h. La pression totale est de 3 MPa relatifs.

Deux isomérisations à des températures différentes sont effectuées sur la même charge, l'isomérisation 3 est effectuée à une température de 115 °C, le rapport R3 du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé en sortie de réacteur est égal à 2,67 et l'isomérisation 4 est effectuée à 130 °C, le rapport R4 du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé en sortie de réacteur est égal à 2,56.

**[0042]** La différence principale par rapport à l'exemple 1, est que cet exemple 2 correspond à un procédé d'isomérisation dans lequel on utilise un large excès d'hydrogène par rapport à la charge à convertir.

La composition de la charge et les résultats obtenus sont illustrés au moyen du tableau 2.

tableau 2

Composés	Charge (% en poids)	Après isomérisation 3 (% en poids)	Après isomérisation 4 (% en poids)
C2-C4	0,87	5,99	9,51
iC5	9,95	11,73	12,5
nC5	7,79	6,33	6,18
cyclopentane	0,62	0,62	0,62
iC6	9,50	10,40	11,01
nC6	2,97	2,07	2,02
cyclohexane	5,10	3,79	3,19
méthylcyclopentane	2,32	2,47	2,67
benzène	0,17	0	0
<b>nC7</b>	<b>55,41</b>	<b>13,63</b>	<b>9,15</b>
<b>iC7</b>	<b>5,30</b>	<b>42,97</b>	<b>43,15</b>

	Isomérisation 1	Isomérisation 2
conversion nC5	18,8%	20,7%
conversion nC6	30,3%	32%
<b>conversion nC7</b>	<b>75,4%</b>	<b>83,5%</b>
rendement C5+	94,8%	91,3%

**[0043]** Comme dans l'exemple 1, des taux de conversion élevés du n-heptane en iso-heptanes sont obtenus, dans des conditions opératoires où la quantité de produits légers formés par craquage reste faible. Les résultats du tableau 2 montrent que l'on obtient des taux de conversion du n-heptane de l'ordre de 75 à 80 %, tout en ne produisant que 5,1 % en poids de produits légers pour une isomérisation effectuée à 115 °C et 8,7 % en poids pour une isomérisation effectuée à 130 °C.

**[0044]** Le tableau 2 illustre également le fait que 130 °C est une température sensiblement peu éloignée de la température maximale compatible avec l'obtention de rendements élevés en isomérats, en particulier si l'on estime qu'un taux de craquage en produits légers de 10 % est la limite supérieure acceptable. En effet, à 130°C on obtient déjà 8,7 % de produits légers formés par craquage, donc un rendement en paraffines ramifiées contenant de 5 à 7 atomes de carbone de 91,3 %.

### Exemple 3

**[0045]** Le catalyseur utilisé dans l'exemple 3 est fabriqué comme suit : de l'alumine gamma est mise en forme par extrusion au travers d'une filière de diamètre 1,2 mm. Le solide ainsi mis en forme est traité à 500°C par de l'air contenant 3% en volume de vapeur d'eau. On dépose sur ladite alumine mise en forme 0,2 % de platine par échange ionique avec de l'acide hexachloroplatinique en présence d'HCl comme agent compétiteur. Le solide obtenu est réduit sous hydrogène à 400°C.

On procède ensuite à la chloration du solide obtenu, à une température de 280°C, par injection de tétrachlorure de carbone sous courant d'azote.

**[0046]** La charge à traiter est constituée d'environ 10 % en poids de paraffines normales à 5 atomes de carbone, 10 % en poids de paraffines normales à 6 atomes de carbone, 65 % en poids de paraffines normales à 7 atomes de carbone et 8 % en poids de naphtènes à 6 atomes de carbone. Ladite charge contenant 100 ppm de tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) exprimé en poids de chlore pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur utilisé.

**[0047]** Les conditions opératoires de l'isomérisation sont les suivantes : la température du réacteur est 110°C, la pression totale de 3 MPa relatifs, la PPH de 1 h<sup>-1</sup> et le rapport R5 du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé en sortie de réacteur est égal à 0,47.

**[0048]** Les performances obtenues après 24 heures de fonctionnement sont les suivantes : on obtient des taux de conversion du n-heptane de 73,5 tout en ne produisant que 4,6 % en poids de produits légers

## Revendications

- 5 1. Procédé d'isomérisation en présence d'hydrogène d'une charge comprenant en majeure partie des paraffines normales contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, dans lequel la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule contenues dans la charge est comprise entre 2 et 90 % poids par rapport à la charge, et dans lequel ladite charge est traitée dans au moins une zone réactionnelle, contenant au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant un support, au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, **caractérisé en ce que** la réaction est effectuée à une température comprise entre 70 et 95 °C.
- 10 2. Procédé d'isomérisation selon la revendication 1, dans lequel la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule contenues dans la charge est comprise entre 5 et 90 % poids.
3. Procédé d'isomérisation selon la revendication 1, dans lequel la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule contenues dans la charge est comprise entre 20 et 90 % poids.
- 15 4. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la somme des teneurs en paraffines normales à 7 et à 8 atomes de carbone par molécule contenues dans la charge est comprise entre 40 et 90 % poids.
- 20 5. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'un** traitement du support à une température de 200 à 700°C sous vapeur d'eau est réalisé avant ou après le dépôt d'au moins un métal.
- 25 6. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel un traitement du support est effectué pendant 0,5 à 6 heures, à une température de 200 à 700°C sous un flux de gaz contenant de l'eau à des teneurs de 0,2 % à 100 % en volume.
7. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le support est à base d'alumine, cette alumine comprenant entre 50 et 95 % poids d'alumine  $\alpha$ , le complément étant de l'alumine  $\gamma$ .
- 30 8. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la charge à traiter contient au moins un composé halogéné dont la teneur pondérale dans ladite charge est comprise entre 50 et 2000 ppm.
- 35 9. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'halogène contenu dans le support est du chlore.
10. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le support contient un halogène dans des teneurs comprises entre 0,1 et 15 % en poids.
- 40 11. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la pression totale de réaction est de 0,1 à 10 MPa relatifs, la vitesse spatiale horaire étant de 0,2 à 10 h<sup>-1</sup>.
- 45 12. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la réaction est effectuée en présence d'un excès d'hydrogène tel que le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé sur la base de la composition de l'effluent sortant du réacteur est compris entre 0,06 et 0,3.
- 50 13. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 **caractérisé en ce que** la réaction est effectuée en présence d'un excès d'hydrogène tel que le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures calculé sur la base de la composition de l'effluent sortant du réacteur est compris entre 0,3 et 10.
- 55 14. Procédé d'isomérisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le catalyseur subit un traitement sous hydrogène avant le dépôt d'au moins un halogène.
15. Procédé d'isomérisation selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le traitement sous hydrogène comprend une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction qui est de 300 à 700°C, suivie d'un maintien de cette température, généralement pendant 1 à 6 heures.



## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Isomerierung, in Anwesenheit von Wasserstoff, einer Charge, die zum überwiegenden Teil Normalparaffine, die 5 bis 8 Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten, umfasst, bei dem die Summe der Gehalte an in der Charge pro Molekül enthaltenen Normalparaffinen mit 7 und 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül zwischen 2 und 90 Gew.-% bezogen auf die Charge beträgt, diese Charge in wenigstens einer Reaktionszone behandelt wird, die wenigstens einen Katalysator im festen Bett enthält und der Katalysator einen Träger, wenigstens ein Halogen und wenigstens ein Metall der Gruppe VIII umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 70 und 95°C durchgeführt wird.
- 10 2. Isomerierungsverfahren nach Anspruch 1, bei dem die Summe der Gehalte an in der Charge pro Molekül enthaltenen Normalparaffinen mit 7 und mit 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül zwischen 5 und 90 Gew.-% beträgt.
- 15 3. Isomerierungsverfahren nach Anspruch 1, bei dem die Summe der Gehalte an in der Charge pro Molekül enthaltenen Normalparaffinen mit 7 und mit 8 Kohlenstoffatomen zwischen 20 und 90 Gew.-% beträgt.
4. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Summe der Gehalte an in der Charge pro Molekül enthaltenen Normalparaffinen mit 7 und mit 8 Kohlenstoffatomen zwischen 40 und 90 Gew.-% beträgt.
- 20 5. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Behandlung des Trägers bei einer Temperatur von 200 bis 700°C unter Wasserdampf vor oder nach der Abscheidung wenigstens eines Metalls vorgenommen wird.
- 25 6. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem eine Behandlung des Trägers 0,5 bis 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 200 bis 700°C unter einem Gasstrom vorgenommen wird, der Wasser bei Gehalten von 0,2 bis 100 Vol.-% enthält.
- 30 7. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Träger auf der Basis von Aluminiumoxid gewählt ist und dieses Aluminiumoxid zwischen 50 und 95 Gew.-% Eta-Aluminiumoxid umfasst, wobei das Komplement Gamma-Aluminiumoxid ist.
8. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die zu behandelnde Charge wenigstens eine halogenierte Verbindung enthält, deren Gewichtsanteil in der Charge zwischen 50 und 2000 ppm umfasst.
- 35 9. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem das im Träger enthaltene Halogen Chlor ist.
10. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger ein Halogen in gehalten zwischen 0,1 und 15 Gew.-% enthält.
- 40 11. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtdruck der Reaktion zwischen 0,1 und 10 MPa relativ, die stündliche Raumgeschwindigkeit zwischen 0,2 und 10 h<sup>-1</sup> beträgt.
- 45 12. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktion in Anwesenheit eines Wasserstoffüberschusses durchgeführt wird, der Art, dass das Verhältnis R der Anzahl von Wasserstoffatomen zur Anzahl von Kohlenwasserstoffmolen, berechnet auf der Basis der Zusammensetzung des den Reaktor verlassenden Abstroms, zwischen 0,06 und 0,3 liegt.
- 50 13. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktion in Anwesenheit eines Wasserstoffüberschusses durchgeführt wird, der Art, dass das Verhältnis R der Anzahl der Wasserstoffmole zur Anzahl der Kohlenwasserstoffmole, berechnet auf der Basis der Zusammensetzung des den Reaktor verlassenden Abstroms, zwischen 0,3 und 10 beträgt.
- 55 14. Isomerierungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator eine Behandlung unter Wasserstoff vor der Abscheidung wenigstens eines Halogens erfährt.
15. Isomerierungsverfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung unter Wasserstoff eine langsame Erhöhung der Temperatur unter Wasserstoffstrom bis zur maximalen Reduktionstemperatur um-

fasst, die 300 bis 700°C beträgt, gefolgt von einem Halten dieser Temperatur, im allgemeinen zwischen 1 und 6 Stunden.

## 5 Claims

1. A process for isomerising a feed comprising normal paraffins containing 5 to 8 carbon atoms per molecule as a major portion in the presence of hydrogen, wherein the sum of the amounts of normal paraffins containing 7 and 8 carbon atoms per molecule contained in the feed is in the range 2% to 90% by weight with respect to the feed, and in that said feed is treated in at least one reaction zone, containing at least one catalyst in a fixed bed, said catalyst comprising a support, at least one halogen and at least one group VIII metal, **characterized in that** the reaction is carried out at a temperature in the range 70°C to 95°C.
2. An isomerisation process according to claim 1, wherein the sum of the amounts of normal paraffins containing 7 and 8 carbon atoms per molecule contained in the feed is in the range 5% to 90% by weight
3. An isomerisation process according to claim 1, wherein the sum of the amounts of normal paraffins containing 7 and 8 carbon atoms per molecule contained in the feed is in the range 20% to 90% by weight.
4. An isomerisation process according to claim 1, wherein the sum of the amounts of normal paraffins containing 7 and 8 carbon atoms per molecule contained in the feed is in the range 40% to 90% by weight.
5. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** a treatment of the support at a temperature of 200 to 700°C in steam is carried out before or after depositing at least one metal.
6. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 5, wherein the support is treated for 0.5 to 6 hours at a temperature of 200°C to 700°C, in a stream of a gas containing water in amounts of 0.2% to 100% by volume.
7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein the support is alumina based, and this alumina comprises between 50 and 95 % of  $\eta$  alumina the complement being gamma alumina.
8. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the feed to be treated contains at least one halogenated compound in an amount in said feed in the range 50 to 2000 ppm by weight.
9. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 8, **characterized in that** the halogen contained in the support is chlorine.
10. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 9, **characterized in that** the support contains a halogen in amounts in the range 0.1% to 15% by weight.
11. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** the total reaction pressure is 0.1 to 10 MPa relative, the hourly space velocity being 0.2 to 10 h<sup>-1</sup>.
12. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 11, **characterized in that** the reaction is carried out in the presence of an excess of hydrogen such that the ratio R of the number of moles of hydrogen over the number of moles of hydrocarbons calculated on the basis of the composition of the effluent leaving the reactor is in the range 0.06 to 0.3.
13. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 11, **characterized in that** the reaction is carried out in the presence of an excess of hydrogen such that the ratio R of the number of moles of hydrogen over the number of moles of hydrocarbons calculated on the basis of the composition of the effluent leaving the reactor is in the range 0.3 to 10.
14. An isomerisation process according to any one of claims 1 to 13, **characterized in that** the catalyst undergoes treatment in hydrogen before depositing at least one halogen.
15. An isomerisation process according to claim 14, **characterized in that** the treatment under hydrogen comprises a slow rise in temperature in a stream of hydrogen up to the maximum reduction temperature which is 300°C to

## EP 0 922 747 B1

700°C, followed by maintaining that temperature, generally for 1 to 6 hours.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55