

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 938 530 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

21.05.2003 Bulletin 2003/21

(21) Numéro de dépôt: **97947123.2**

(22) Date de dépôt: **21.11.1997**

(51) Int Cl.7: **C10G 45/64**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR97/02113

(87) Numéro de publication internationale:
WO 98/023706 (04.06.1998 Gazette 1998/22)

(54) **PROCEDE POUR L'AMELIORATION DU POINT D'ECOULEMENT DE CHARGES
PARAFFINIQUES AVEC UN CATALYSEUR A BASE DE ZEOLITHE NU-86**

METHODE ZUR VERBESSERUNG DES STOCKPUNKTES VON PARAFFIN AUSGANGSSTOFFEN
MIT EINEM AUF NU-86 ZEOLITH BASIERENDEN KATALYSATOR

METHOD FOR IMPROVING THE POUR-POINT OF PARAFFIN FEEDSTOCK WITH A NU-86
ZEOLITE BASED CATALYST

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorité: **27.11.1996 FR 9614627**
27.11.1996 FR 9614628

(43) Date de publication de la demande:
01.09.1999 Bulletin 1999/35

(73) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92500 Rueil Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:
• **BENAZZI, Eric**
F-78400 Chatou (FR)
• **GEORGE-MARCHAL, Nathalie**
F-69230 St Genis Laval (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 463 768 **US-A- 4 574 043**

EP 0 938 530 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 pour améliorer le point d'écoulement de charges contenant des paraffines, linéaires et/ou peu ramifiées, longues (plus de 10 atomes de carbone), en particulier pour convertir, avec un bon rendement, des charges possédant des points d'écoulement élevés en au moins une coupe présentant un point d'écoulement réduit. Cette coupe peut être un distillat moyen et/ou une base huile, qui présente alors un indice de viscosité élevé.

Art antérieur

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

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

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

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

[0006] Un autre moyen est un craquage sélectif des chaînes paraffiniques linéaires les plus longues qui conduit à la formation de composés de poids moléculaire plus faible dont une partie peut être éliminée par distillation.

[0007] Compte tenu de leur sélectivité de forme les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés. L'idée qui prévaut à leur utilisation est qu'il existe des structures zéolithiques dont les ouvertures de pores sont telles qu'elles permettent l'entrée dans leur microporosité des paraffines linéaires longues ou très peu branchées mais en excluent les paraffines ramifiées, les naphthènes et les aromatiques. Ce phénomène conduit ainsi à un craquage sélectif des paraffines linéaires ou très peu branchées.

[0008] Des catalyseurs à base de zéolithes ayant des tailles de pores intermédiaires telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

[0009] Les procédés utilisant certaines de ces zéolithes permettent d'obtenir des huiles par craquage de charges contenant des quantités de paraffines linéaires ou très peu branchées inférieures à 50 % poids. Cependant, pour des charges contenant des quantités supérieures de ces composés il est apparu que leur craquage par lesdites zéolites conduit à la formation de quantités importantes de produits légers de poids moléculaires faibles, tels que du butane, propane, éthane et méthane, ce qui réduit considérablement le rendement en produits recherchés. D'autres zéolithes (SZM-22 par ex.) favorisent une isomérisation de ces composés et sont plus dédiées à la production d'huiles avec de forts rendements.

[0010] La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de réduction du point d'écoulement grâce à l'emploi de catalyseur à base de zéolithe NU-86. Ce procédé, appliqué à des coupes lourdes, permet de produire à la fois des distillats moyens à point d'écoulement réduit et un résidu incluant les bases huiles à bas point d'écoulement réduit et indice de viscosité élevé.

Objet de l'invention

[0011] L'invention a pour objet un procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge paraffinique comportant des paraffines de plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur à base de zéolithe NU-86 et comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant, à une température comprise entre 170 et 500°C, une pression entre 1 et 250 bar et une vitesse volumique horaire entre 0,05 et 100 h⁻¹, en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000 l/l de charge. Dans le cas de traitement de charge lourde, le produit obtenu est fractionné de façon à obtenir au moins une coupe incluant au moins un distillat moyen à point d'écoulement réduit et un résidu incluant les bases huile à point d'écoulement réduit et indice de viscosité élevé.

[0012] La zéolithe NU-86, sous forme hydrogène, désignée par H-NU-86 et obtenue par calcination et/ou échanges ioniques de la zéolithe NU-86 brute de synthèse, employée dans le procédé selon l'invention ainsi que son mode de synthèse sont décrits dans le brevet EP-0463768 A2. Cette zéolithe NU-86 est caractérisée par un tableau de diffraction

des rayons X qui est le suivant :

Tableau de diffraction des rayons X de la zéolithe H-NU-86	
dhki (Å)	I/Io
11,80 ± 0,15	m }
11,10 ± 0,15	f à m } (1)
10,60 ± 0,15	f à m }
8,60 ± 0,15	f
4,24 ± 0,10	f à m
4,16 ± 0,10	f à m } (2)
4,10 ± 0,10	f à m }
3,93 ± 0,08	TF
3,85 ± 0,08	F à TF
3,73 ± 0,08	m
3,54 ± 0,06	f
3,10 ± 0,06	f
2,07 ± 0,04	f
I/Io représente les intensités relatives des pics graduées selon l'échelle suivante : - f = faible (I/Io compris entre 0 et 20), m = moyen (I/Io compris entre 20 et 40), F = Fort (I/Io compris entre 40 et 60), TF = Très Fort (I/Io compris entre 60 et 100).	

(1) indique qu'il s'agit d'une raie large et asymétrique contenant un certain nombre de pics, parmi lesquels les majeurs sont ceux situés à des équidistances réticulaires dhkl de 11,80, 11,10 et 10,60.

(2) indique que la raie est constituée d'un doublet. Néanmoins, dans certains cas il peut s'avérer que sur le diffractogramme le doublet ne soit pas résolu et que par conséquent il apparaisse sous forme d'un seul pic non résolu.

[0013] Le type structural de cette zéolithe n'a pas encore été officiellement attribué par la commission de synthèse de l'IZA (International Zeolite Association). Cependant, suite aux travaux publiés au 9^{ème} Congrès International sur les Zéolithes par J.L. Casci, P.A. Box et M.D. Shannon ("Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal 1992, Eds R. Von Ballmoos et al., 1993 by Butterworth) il apparaît que :

- la zéolithe NU-86 possède un système microporeux tridimensionnel;
- ce système microporeux tridimensionnel est constitué de canaux droits dont l'ouverture de pore est délimitée par 11 atomes T (atomes tétraédriques : Si, Al, Ga, Fe..), de canaux droits délimités alternativement par des ouvertures à 10 et 12 atomes T et des canaux sinusoïdaux aussi délimités de façon alternative par des ouvertures à 10 et 12 atomes T.

[0014] On entend par le terme ouverture de pores à 10, 11 ou 12 atomes tétraédriques (T) des pores constitués de 10, 11 ou 12 côtés.

[0015] On comprendra également dans ce texte par « zéolithe NU-86 » les zéolithes NU-86 comprenant du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par Al, Fe, Ga, B, et de préférence l'aluminium.

[0016] De préférence, la zéolithe NU-86 utilisée a été désaluminée ou de façon plus générale, une partie au moins de l'élément T a été enlevée, et elle possède alors un Si/T atomique global avantageusement supérieur à environ 20. L'extraction d'élément T de la charpente (ou réseau) zéolithique est effectuée de préférence, par au moins un traitement thermique, réalisé éventuellement en présence de vapeur d'eau, suivi d'au moins une attaque acide ou bien par une attaque acide directe, par au moins une solution d'un acide minéral ou organique.

[0017] De préférence, le rapport Si/T atomique global de ladite zéolithe est supérieur à environ 16 et avantageusement à environ 20, de préférence supérieur à environ 22 et de manière encore plus préférée compris entre environ 22 et environ 300, ou environ 250.

[0018] La zéolithe NU-86 "désaluminée" est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène (H⁺). Le rapport atomique Na/T est généralement inférieur à 0,7 % et de préférence inférieur à 0,6 % et de manière encore plus préférée inférieur à 0,4 %.

[0019] Avantageusement ce procédé permet de convertir une charge possédant un haut point d'écoulement en un produit possédant un point d'écoulement plus bas. Ce peut être une coupe de type distillat moyen à point d'écoulement réduit (gazoles par exemple) et/ou une base huile à point d'écoulement réduit et indice de viscosité élevé.

[0020] La charge est composée, entre autres, de parafines linéaires et/ou peu ramifiées comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 15 à 50 atomes de carbone et avantageusement de 15 à 40 atomes de carbone.

[0021] Un avantage du catalyseur comportant le tamis moléculaire NU-86 est qu'il ne conduit pas à la formation trop importante de produits légers.

[0022] D'autre part le catalyseur comporte au moins une fonction hydro-déshydrogénante, par exemple un métal du groupe VIII ou une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VIII et d'au moins un métal ou composé du groupe VI, et la réaction est réalisée dans les conditions décrites ci-après.

[0023] L'utilisation de zéolithe NU-86 selon l'invention dans les conditions décrites ci-dessus permet, notamment, la production de produits à faible point d'écoulement et également de produits à haut indice de viscosité, avec de bons rendements.

Description détaillée de l'invention

[0024] La zéolithe NU-86 présente un rapport atomique Si/T (Al préféré) compris entre 8 et 1000 et en particulier entre 8,5 et 16 pour les zéolithes obtenues par synthèse, et un rapport atomique Si/T de plus de 16 et avantageusement de plus de 20 pour les zéolithes dans laquelle une partie au moins d'élément T a été ôtée.

[0025] Pour préparer la zéolithe NU-86 désaluminée selon l'invention, dans le cas préféré où T est Al, deux méthodes de désalumination peuvent être employées, à partir de la zéolithe NU-86 brute de synthèse comprenant du structurant organique. Elles sont décrites ci-après. Mais toute autre méthode connue de l'homme du métier entre aussi dans le cadre de l'invention, ainsi que toute méthode applicable lorsque T est différent de Al.

[0026] La première méthode dite de l'attaque acide directe comprend une première étape de calcination sous flux d'air sec, à une température généralement comprise entre environ 450 et 550°C, qui a pour but d'éliminer le structurant organique présent dans la microporosité de la zéolithe, suivie d'une étape de traitement par une solution aqueuse d'un acide minéral tel que HNO₃ ou HCl ou organique tel que CH₃CO₂H. Cette dernière étape peut être répétée autant de fois qu'il est nécessaire afin d'obtenir le niveau de désalumination voulue. Entre ces deux étapes il est possible de réaliser un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH₄NO₃, de manière à éliminer au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, le cation alcalin, en particulier le sodium. De même, à la fin du traitement de désalumination par attaque acide directe, il est possible de réaliser un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH₄NO₃, de manière à éliminer les cations alcalins résiduels et en particulier le sodium.

[0027] Pour atteindre le rapport Si/Al désiré, il est nécessaire de bien choisir les conditions opératoires ; de ce point de vue les paramètres les plus critiques sont la température du traitement par la solution aqueuse d'acide ; la concentration de ce dernier, sa nature, le rapport entre la quantité de solution acide et la masse de zéolithe traitée, la durée du traitement et le nombre de traitement réalisés.

[0028] La deuxième méthode dite de traitement thermique (en particulier à la vapeur d'eau ou "steaming") + attaque acide, comprend, dans un premier temps, la calcination sous flux d'air sec, à une température généralement comprise entre environ 450 et 550°C, qui a pour but d'éliminer le structurant organique occlus dans la microporosité de la zéolithe. Puis le solide ainsi obtenu est soumis à un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH₄NO₃, de manière à éliminer au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, le cation alcalin, en particulier le sodium, présent en position cationique dans la zéolithe. La zéolithe ainsi obtenue est soumise à au moins un cycle de désalumination de charpente, comportant au moins un traitement thermique réalisé, éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, à une température généralement comprise entre 550 et 900°C, et éventuellement suivie d'au moins une attaque acide par une solution aqueuse d'un acide minéral ou organique. Les conditions de calcination en présence de vapeur d'eau (température, pression de vapeur d'eau et durée du traitement) ainsi que les conditions d'attaque acide post-calcination (durée de l'attaque, concentration de l'acide, nature de l'acide utilisé et le rapport entre le volume d'acide et la masse de zéolithe), sont adaptées de manière à obtenir le niveau de désalumination souhaité. Dans le même but on peut aussi jouer sur le nombre de cycles traitement thermique-attaque acide qui sont effectués.

[0029] Dans le cas préféré où T est Al, le cycle de désalumination de la charpente, comportant au moins une étape de traitement thermique, réalisé éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, et au moins une étape d'attaque en milieu acide de la zéolithe NU-86, peut être répété autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la zéolithe NU-86 désaluminée possédant les caractéristiques désirées. De même, suite au traitement thermique, réalisé éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, plusieurs attaques acides successives, avec des solutions en acide de concentrations différentes, peuvent être opérées.

[0030] Une variante de cette deuxième méthode de calcination peut consister à réaliser le traitement thermique de la zéolithe NU-86 contenant le structurant organique, à une température généralement comprise entre 550 et 850°C, éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau. Dans ce cas les étapes de calcination du structurant organique et de désalumination de la charpente sont réalisées simultanément. Puis, la zéolithe est éventuellement

traitée par au moins une solution aqueuse d'un acide minéral (par exemple de HNO₃ ou de HCl) ou organique (CH₃CO₂H par exemple). Enfin, le solide ainsi obtenu peut être éventuellement soumis à au moins un échange ionique par au moins une solution NH₄NO₃, de manière à éliminer pratiquement tout cation alcalin, en particulier le sodium, présent en position cationique dans la zéolithe.

[0031] Le tamis (zéolithe NU-86) contient généralement au moins un élément hydro-déshydrogénant, par exemple au moins un métal du groupe VIII, de préférence un métal noble et avantageusement choisi dans le groupe formé par le Pt ou le Pd, qui est introduit dans le tamis moléculaire par exemple par imprégnation à sec, par échange ionique ou toute autre méthode connue de l'homme du métier.

[0032] La teneur en métal ainsi introduit, exprimée en % poids par rapport à la masse de tamis moléculaire engagée, est généralement inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 % et généralement de l'ordre de 0,5 % à 1 % poids.

[0033] Dans le cas du traitement d'une charge réelle le tamis moléculaire selon l'invention est préalablement mis en forme. Selon une première variante, le tamis moléculaire peut être soumis au dépôt d'au moins un métal du groupe VIII de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium, et mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. Il peut en particulier être mélangé à une matrice, généralement amorphe, par exemple à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mis en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière. La teneur en tamis moléculaire du mélange ainsi obtenu est généralement comprise entre 0,5 et 99,9 % et avantageusement comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au mélange (tamis moléculaire + matrice).

[0034] Dans la suite du texte on désignera par le terme support le mélange tamis moléculaire + matrice.

[0035] La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines amorphes, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgite), la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon et leurs mélanges. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées.

[0036] Le métal hydrogénéant du groupe VIII, de préférence Pt et/ou Pd, peut également être déposé sur le support par tout procédé connu de l'homme de l'art et permettant le dépôt du métal sur le tamis moléculaire. On peut utiliser la technique d'échange cationique avec compétition où le compétiteur est de préférence le nitrate d'ammonium, le rapport de compétition étant au moins égal à environ 20 et avantageusement d'environ 30 à 200. Dans le cas du platine ou du palladium, on utilise habituellement un complexe tétramine du platine ou un complexe tétramine du palladium : ces derniers se déposeront alors pratiquement en totalité sur le tamis moléculaire. Cette technique d'échange cationique peut également être utilisée -pour déposer directement le métal sur la poudre de tamis moléculaire, avant son mélange éventuel avec une matrice.

[0037] Le dépôt du métal (ou des métaux) du groupe VIII est suivi en général d'une calcination sous air ou oxygène, usuellement entre 300 et 600°C durant 0,5 à 10 heures, de préférence entre 350°C et 550°C durant 1 à 4 heures. On peut procéder ensuite à une réduction sous hydrogène, généralement à une température comprise entre 300 et 600°C pendant 1 à 10 heures, de préférence on opérera entre 350° et 550°C pendant 2 à 5 heures.

[0038] On peut également déposer le platine et/ou le palladium non plus directement sur le tamis moléculaire, mais sur la matrice (le liant aluminique), avant ou après l'étape de mise en forme, en mettant en oeuvre un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique, de l'acide hexachloropalladique et/ou du chlorure de palladium en présence d'un agent compétiteur, par exemple l'acide chlorhydrique. En général après le dépôt de platine et/ou de palladium, le catalyseur est comme précédemment soumis à une calcination puis réduit sous hydrogène comme indiqué ci-dessus.

[0039] L'élément hydro-déshydrogénant peut également être une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VI (par exemple le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal ou composé du groupe VIII (par exemple le nickel ou le cobalt). La concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux par rapport au support, est généralement comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 7 et 30 % poids. Le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI est de préférence compris entre 0,05 et 0,8; de préférence entre 0,13 et 0,5.

[0040] Les méthodes de préparation précédentes sont utilisables pour déposer ces métaux.

[0041] Ce type de catalyseur peut avantageusement contenir du phosphore, dont la teneur, exprimée en oxyde de phosphore P₂O₅ par rapport au support, sera généralement inférieure à 15 % poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

[0042] Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention sont avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement hauts dont on désire diminuer la valeur.

[0043] Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour traiter des charges variées allant de fractions relativement légères telles que les kérosènes et carburateurs jusqu'à des charges possédant des points d'ébullition plus élevés

telles que les distillats moyens, les résidus sous vide, les gazoles.

[0044] La charge à traiter est dans la majeure partie des cas une coupe C_{10}^+ de point d'ébullition initial supérieur à environ 175 °C, de préférence une coupe à point d'ébullition initial d'au moins 280°C. Pour la production d'huiles, on emploie des charges lourdes, c'est-à-dire constituées pour au moins 80 % en volume de composés à points d'ébullition d'au moins 350°C, de préférence entre 350-580°C, et avantageusement à au moins 380°C. Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté pour traiter des distillats paraffiniques tels que les distillats moyens qui englobent les gazoles, les kérosènes, les carburéacteurs, pour traiter les résidus sous vide et toutes autres fractions dont le point d'écoulement et la viscosité doivent être adaptés pour rentrer dans le cadre des spécifications, et par exemple les distillats moyens issus du FCC (LCO et HCO) et les résidus d'hydrocraquage.

[0045] Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention peuvent contenir des paraffines, des oléfines, des naphthènes, des aromatiques et aussi des hétérocycles et avec une proportion importante de n-paraffines de haut poids moléculaire et de paraffines très peu branchées également de haut poids moléculaire.

[0046] Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

[0047] Ces charges possèdent des teneurs en n-paraffines, à plus de 10 atomes de carbone, de haut poids moléculaire et en paraffines, à plus de 10 atomes de carbone, très peu branchées également de haut poids moléculaire, supérieures à 30 % et jusqu'à environ 90 %, voire dans certains cas supérieures à 90 % poids. Le procédé est particulièrement intéressant lorsque cette proportion est d'au moins 60 % poids.

[0048] On peut citer comme exemples d'autres charges traitables selon l'invention et à titre non limitatif, les bases pour huiles lubrifiantes, les paraffines de synthèse issues du procédé Fischer-Tropsch, les polyalphaoléfinés à haut point d'écoulement, les huiles de synthèse etc... Le procédé peut également s'appliquer à d'autres composés contenant une chaîne n-alcane tels que définis précédemment, par exemple des composés n-alkylcycloalcanes, ou comportant au moins un groupe aromatique.

[0049] Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère le procédé de l'invention sont les suivantes:

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

[0050] 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.

[0051] La charge à traiter possède de préférence une teneur en composés azotés inférieure à environ 200 ppm poids et de préférence inférieure à 100 ppm poids. La teneur en soufre est inférieure à 1000 ppm poids, de préférence inférieure à 500 ppm et de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids. La teneur en métaux de la charge, tels que Ni ou V, est extrêmement réduite, c'est-à-dire inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée inférieure à 10 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 2 ppm poids.

[0052] Dans le cas où une charge lourde est traitée pour fournir une base huile, le produit obtenu, après traitement de la charge lourde par le catalyseur à base de zéolithe NU-86, est fractionné en au moins une coupe incluant au moins un distillat moyen à point d'écoulement réduit, et en un résidu incluant les -bases huiles à point d'écoulement réduit et indice de viscosité élevé.

[0053] Le distillat moyen peut être un kérosène (coupe généralement considérée où points d'ébullition 150 - moins de 250°C), un gasoil (coupe plus lourde que le Kérosène, généralement considérée à au moins 250°C et moins de 400°C, ou moins de 380°C). L'huile est alors dans le résidu 380 + ou 400+. les points de coupe peuvent être plus ou moins variables selon les contraintes de l'exploitant.

[0054] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

[0055] La matière première utilisée est une zéolithe NU-86, qui est préparée selon l'exemple 2 du brevet EP 0 463768 A2 et possède un rapport Si/Al atomique global égal à 10,2 et un rapport atomique Na/Al égal 0,25.

[0056] Cette zéolithe NU-86 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 9 heures. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges ioniques dans une solution de NH_4NO_3 10N, à environ 100°C

pendant 4 heures pour chaque échange. Le solide ainsi obtenu est référencé NH₄-NU-86/1 et possède un rapport Si/Al = 10,4 et un rapport Na/Al = 0,013. Ses autres caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 1.

[0057] Les valeurs ont été déterminées de la façon suivante:

[0058] A partir des diagrammes de diffraction des rayons X, on mesure, pour chaque échantillon, la surface totale du signal sur une plage angulaire (2 θ) de 6 à 40°, puis, dans la même zone, la surface des raies en nombre d'impulsions pour un enregistrement pas à pas de 3 secondes avec des pas de 0,02°(2). Le rapport de ces deux valeurs, Surface des raies/Surface totale, est caractéristique de la quantité de matière cristallisée dans l'échantillon. On compare ensuite ce rapport ou "taux de pics", pour chaque échantillon traité, au taux de pics d'une référence étalon considérée arbitrairement comme totalement (100%) cristallisée. Le taux de cristallinité est donc exprimé en pourcentage par rapport à une référence, qu'il importe de bien choisir, car l'intensité relative des raies varie en fonction de la nature, de la proportion et de la position des différents atomes dans l'unité de structure, et en particulier des cations et du structurant. Dans le cas des mesures effectuées dans les exemples de la présente description, la référence choisie est la forme calcinée sous air sec et échangée 3 fois, successivement, par une solution de nitrate d'ammonium de la zéolithe NU-86.

[0059] Il est aussi possible d'estimer le volume microporeux à partir de la quantité d'azote adsorbée à 77 K pour une pression partielle P/P₀ égale à 0,19, à titre indicatif.

Tableau 1

Echantillon	Diffraction X Cristallinité (%)	Adsorption	
		S _{BET} (m ² /g)	V(P/P ₀ = 0,19) ml N ₂ liquide/g
NH ₄ -NU-86/1	100	423	0,162

[0060] Les cristallites de la zéolithe NU-86 se présentent sous forme de cristaux dont la taille varient de 0,4 μ m à 2 μ m.

[0061] La zéolithe NH₄-NU-86/1 est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,2 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés à 500°C durant 2 heures sous air puis imprégnés à sec par une solution de chlorure de platine tétrammine [Pt(NH₃)₄]Cl₂, et enfin calcinés sous air à 550°C. La teneur en platine du catalyseur final C1 ainsi obtenu est de 0,7 % poids et la teneur en zéolithe exprimée par rapport à l'ensemble de la masse du catalyseur est de 20 % poids.

Exemple 2 : Evaluation du catalyseur C1 sur un résidu d'hydrocraquage

[0062] Le catalyseur C1 a été évalué pour traiter un résidu d'hydrocraquage issu d'un distillat sous vide.

[0063] Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes :

Teneur en soufre (ppm poids)	10
Teneur en azote (ppm poids)	1
Point d'écoulement (°C)	+ 40
Point initial	281
10%	345
50%	412
90%	470
Point final	543

[0064] Le catalyseur C1 dont la préparation est décrite exemple 1 est utilisé pour préparer une huile de base à partir de la charge décrite ci-dessus.

[0065] Le catalyseur est préalablement réduit sous hydrogène à 450°C avant le test catalytique in situ dans le réacteur. Cette réduction s'effectue par paliers. Elle consiste en un palier à 150°C de 2 heures, puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min, puis un palier de 2 heures à 450°C. Durant ce protocole de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'H₂ par litre de catalyseur.

[0066] La réaction a lieu à 265°C, sous une pression totale de 12 MPa, une vitesse volumique horaire 2 h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 1000 litres d'H₂ par litre de charge. Le fractionnement de l'effluent permet de recueillir une huile de base en tant que résidu et une coupe distillat moyen à point d'ébullition 150-400°C (400°C étant exclu) et des produits légers. Dans ces conditions opératoires la conversion nette en composés 400° (ayant un point d'ébullition inférieur à 400°C) est de 25 % poids et le rendement en huile de base est de 75 % poids.

EP 0 938 530 B1

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

Indice de Viscosité VI	132
Point d'écoulement	-12°C
Rendement Huile (% poids)	75

[0068] Le point d'écoulement du gazole est de -33°C.

[0069] Cet exemple montre tout l'intérêt qu'il y a à utiliser un catalyseur selon l'invention, qui permet d'abaisser le point d'écoulement de la charge initiale, dans ce cas un résidu d'hydrocraquage, tout en conservant un haut indice de viscosité (VI).

Exemple 3

[0070] La zéolithe de l'exemple 1 est utilisée.

[0071] Cette zéolithe NU-86 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 9 heures. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges ioniques dans une solution de NH_4NO_3 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange. Le solide ainsi obtenu est référencé NH4-NU-86 et possède un rapport Si/Al = 10,4 et un rapport Na/Al = 0,013. Ses autres caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 1. La zéolithe NU-86 est alors soumise à un traitement par une solution d'acide nitrique 6N, à environ 100°C, pendant 5 heures. Le volume V de la solution d'acide nitrique engagé (en ml) est égal à 10 fois le poids P de zéolithe NU-86 sèche ($V/P = 10$).

[0072] A l'issue de ces traitements, la zéolithe obtenue est référencée NH4-NU-86/2. Elle possède un rapport Si/Al atomique global égal à 34, et un rapport atomique Na/Al égal à 0,005. Ces caractéristiques cristallographiques et d'adsorption sont reportées dans le tableau 2, ci-après.

Tableau 2

Echantillon	Diffraction X Cristallinité (%)	Adsorption	
		S_{BET} (m ² /g)	V(P/P ₀ = 0,19) ml N ₂ liquide/g
NH4-NU-86/2	99	458	0,180

[0073] La zéolithe est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,2 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés à 500°C durant 2 heures sous air puis imprégnés à sec par une solution de chlorure de platine tétrammine $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, et enfin calcinés sous air à 550°C. La teneur en platine du catalyseur final ainsi obtenu est de 0,7 % poids et la teneur en zéolithe exprimée par rapport à l'ensemble de la masse du catalyseur est de 30 % poids.

Exemple 4

[0074] Le catalyseur a été évalué sur un résidu d'hydrocraquage issu d'un distillat sous vide pour préparer une huile de base.

[0075] Les caractéristiques de la charge utilisée sont reportées ci-après :

Teneur en soufre (ppm poids)	10
Teneur en azote (ppm poids)	1
Point d'écoulement (°C)	+ 40
Point initial	281
10%	345
50%	412
90%	470
Point final	543

[0076] Le catalyseur est préalablement réduit sous hydrogène à 450°C avant le test catalytique in situ dans le réac-

teur. Cette réduction s'effectue par paliers. Elle consiste en un palier à 150°C de 2 heures, puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min, puis un palier de 2 heures à 450°C. Durant ce protocole de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'H₂ par litre de catalyseur.

[0077] La réaction a lieu à 300°C, sous une pression totale de 12 MPa, une vitesse volumique horaire 1,8 h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 1000 litres d'H₂ par litre de charge. Dans ces conditions opératoires la conversion nette en composés 400- est de 27 % poids et le rendement en huile de base est de 73 % poids.

[0078] Les caractéristiques de l'huile obtenue sont reportées dans le tableau ci-après.

Indice de Viscosité VI	134
Point d'écoulement (°C)	-16
Rendement Huile (% poids)	73

[0079] Cet exemple montre tout l'intérêt qu'il y a à utiliser un catalyseur selon l'invention, qui permet d'abaisser le point d'écoulement de la charge initiale, dans ce cas un résidu d'hydrocraquage, tout en conservant un haut indice de viscosité (VI).

Revendications

- Procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge comportant des paraffines de plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur à base de zéolithe NU-86 et au moins un élément hydro-déshydrogénant, à une température comprise entre 170 et 500°C, une pression entre 1 et 250 bar et une vitesse volumique horaire entre 0,05 et 100 h⁻¹, en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000 l/l de charge.
- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur est à base de zéolithe NU-86 comprenant du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium et le bore, dans laquelle une partie au moins de l'élément T a été ôtée et possédant un rapport Si/T atomique global supérieur à 20.
- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant appartient au groupe VIII.
- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est une combinaison d'au moins un métal ou un composé du groupe VI et d'au moins un métal ou un composé du groupe VIII.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'élément T est l'aluminium.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport molaire Si/T est supérieur à 22.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le rapport molaire Si/T est compris entre 22 et 300.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la zéolithe est en partie sous forme acide.
- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur contient au moins une matrice choisie parmi les éléments du groupe formé par les argiles, la magnésie, l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium et les silices-alumines et le charbon.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en zéolithe dans le catalyseur est comprise entre 0,5 et 99,9% poids.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial supérieur à 175°C.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial d'au moins 280°C.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée pour au moins 80 % en volume de composés à point d'ébullition d'au moins 350°C.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé à traiter est présent dans une charge hydrocarbonée choisie dans le groupe formé par les kérosènes, les carburéacteurs, les gazoles, les résidus sous vide, les résidus d'hydrocraquage, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, les huiles de synthèse, les distillats moyens issus du FCC, les bases pour huiles, les polyalphaoléfinés.

15. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le produit obtenu, après traitement de la charge lourde par le catalyseur à base de zéolithe NU-86, est fractionné en au moins une coupe incluant au moins un distillat moyen à point d'écoulement réduit, et en un résidu incluant les bases huiles à point d'écoulement réduit et indice de viscosité élevé.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung des Fließpunktes einer Charge, die Paraffine mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen umfasst, bei dem die zu behandelnde Charge mit einem Katalysator auf NU-86-Zeolithbasis und wenigstens einem hydrierenden-dehydrierenden Element bei einer Temperatur zwischen 170 und 500°C unter einem Druck zwischen 1 und 250 bar und bei einer stündlichen Volumengeschwindigkeit zwischen 0,05 und 100 h⁻¹ in Gegenwart von Wasserstoff im Verhältnis von 50 bis 2000 l/l Charge kontaktiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Katalysator auf NU-86-Zeolithbasis Silizium und wenigstens ein Element T umfasst, dass aus der aus Aluminium, Eisen, Gallium und Bor gebildeten Gruppe gewählt ist, in dem ein Teil wenigstens des Elements T entfernt worden ist und welcher ein Si/T Gesamtatomverhältnis über 20 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das hydrierende-dehydrierende Element zur Gruppe VIII gehört.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das hydrierende-dehydrierende Element eine Kombination wenigstens eines Metalls oder eine Verbindung der Gruppe VI und wenigstens eines Metalls oder einer Verbindung der Gruppe VIII ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Element T Aluminium ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das molare Verhältnis Si/T größer als 22 ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das molare Verhältnis Si/T zwischen 22 und 300 liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Zeolith teilweise in Säureform vorliegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Katalysator wenigstens eine Matrix enthält, die unter den Elementen der durch die Tone, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Boroxid, Zirkoniumoxid, die Aluminiumphosphate, die Titanphosphate, die Zirkoniumphosphate und die Silizium-Aluminiumoxide und Kohle gebildeten Gruppe gewählt ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Zeolithgehalt in dem Katalysator zwischen 0,5 und 0,99 Gew.-% liegt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Charge einen Anfangssiedepunkt über 175°C hat.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Charge einen Anfangssiedepunkt von wenigstens 280°C hat.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Charge zu wenigstens 80 Vol.-% aus Verbindungen mit einem Siedepunkt von wenigstens 350°C besteht.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelnde Verbindung in einer Kohlen-

wasserstoffcharge vorliegt, die aus der Gruppe gewählt ist, die gebildet wird durch die Kerosine, die Düsentreibstoffe, die Gasöle, die Vakuumrückstände, die Hydrier crackrückstände, die Paraffine aus dem Fischer-Tropsch Verfahren, die Syntheseöle, die mittleren Destillate aus FCC (Crackbenzin), die Grundstoffe für Öle, die Poly-alpha-Olefine.

15. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das nach Behandlung der schweren Charge durch den Katalysator auf NU-86-Zeolithbasis erhaltene Produkt in wenigstens einen Schnitt fraktioniert wird, der wenigstens ein mittleres Destillat mit vermindertem Fließpunkt enthält, und in einen Rückstand, der die Ölgrundstoffe mit vermindertem Fließpunkt und erhöhtem Viskositätsindex einschließt.

Claims

1. A process for improving the pour point of a feed comprising paraffins containing more than 10 carbon atoms, in which process the feed to be treated is brought into contact with a catalyst comprising NU-86 zeolite and at least one hydro-dehydrogenating element, at a temperature which is in the range 170°C to 500°C, a pressure in the range 1 to 250 bar and at an hourly space velocity in the range 0.05 to 100 h⁻¹, in the presence of hydrogen in a proportion of 50 to 2000 1/1 of feed.
2. A process according to claim 1, in which the catalyst is based on NU-86 zeolite comprising silicon and at least one element T selected from the group formed by aluminium, iron, gallium and boron, from which at least a portion of element T has been extracted, and with a global Si/T atomic ratio of more than 20.
3. A process according to claim 1, in which the hydro-dehydrogenating element is in group VIII.
4. A process according to claim 1, in which the hydro-dehydrogenating element is a combination of at least one group VI metal or compound and at least one group VIII metal or compound.
5. A zeolite according to any one of claims 1 to 3, in which element T is aluminium.
6. A zeolite according to any one of claims 1 to 4, in which the Si/T molar ratio is more than 22.
7. A zeolite according to any one of claims 1 to 5, in which the Si/T molar ratio is in the range 22 to 300.
8. A process according to any one of claims 1 to 6, in which the zeolite is partially in its acid form.
9. A process according to claim 1, in which the catalyst contains at least one matrix selected from elements of the group formed by clays, magnesia, alumina, silica, titanium oxide, boron oxide, zirconia, aluminium phosphates, titanium phosphates, zirconium phosphates, silica-aluminas, and charcoal.
10. A process according to any one of the preceding claims, in which the catalyst has a zeolite content which is in the range 0.5% to 99.9% by weight.
11. A process according to any one of the preceding claims, in which the initial boiling point of the feed is more than 175°C.
12. A process according to any one of the preceding claims, in which the initial boiling point of the feed is at least 280°C.
13. A process according to any one of the preceding claims, in which at least 80% by volume of the feed is constituted by compounds with a boiling point of at least 350°C.
14. A process according to any one of the preceding claims, in which the compound to be treated is present in a hydrocarbon feed selected from the group formed by kerosines, jet fuels, gas oils, vacuum residues, hydrocracking residues, paraffins from the Fischer-Tropsch process, synthesised oils, FCC middle distillates, oil bases, and poly-alphaolefins.
15. A process according to claim 13, in which the product obtained, after treating the heavy feed with the NU-86 zeolite based catalyst, is fractionated into at least one cut including at least one middle distillate with a reduced pour point,

EP 0 938 530 B1

and into a residue including oil bases with a reduced pour point and a high viscosity index.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55