

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 245 124
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:
10.01.90

(51)

Int. Cl.⁴: **C10G 59/06, C10G 45/64,
C10G 69/14**

(21)

Numéro de dépôt: **87400645.5**

(22)

Date de dépôt: **24.03.87**

(54)

Procédé combiné d'hydroréformage et d'hydroisomérisation.

(30)

Priorité: **16.04.86 FR 8605568**

(73)

Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, 4, Avenue
de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison(FR)**

(43)

Date de publication de la demande:
11.11.87 Bulletin 87/46

(72)

Inventeur: **Franck, Jean-Pierre, 24, avenue Ivan
Tougueneff, F-78300 Bougival(FR)**
Inventeur: **Orieux, Adrien, 88, rue Emile Augier,
F-92500 Rueil Malmaison(FR)**
Inventeur: **Vidal, André, 41 bis, avenue Lorraine,
F-78110 Le Visinet(FR)**

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
10.01.90 Bulletin 90/2

(84)

Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

(56)

Documents cités:
**FR-A- 2 248 314
US-A- 2 946 736
US-A- 3 785 955**

EP 0 245 124 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

Dans les procédés de reformage catalytique, la charge est généralement un naphta distillant par exemple entre environ 60 et 200°C; citons en particulier les naphthas de distillation directe. Les naphthas légers (light naphthas) sont le plus souvent éliminés par distillation car leur intérêt en reforming est peu intéressant puisqu'ils ne peuvent se transformer en aromatiques et qu'ils sont peu isomérisés. Ces naphthas légers sont alors soit récupérés tels quels pour le pool essence, soit valorisés par un procédé d'isomérisation dans une unité distincte de l'unité de reforming.

L'isomérisation des paraffines normales de faible poids moléculaire est d'une importance considérable dans l'industrie pétrolière, vu l'indice d'octane particulièrement élevé des isoparaffines.

Il est intéressant de pouvoir transformer les n-paraffines C4-C7 et surtout C5-C6 en isoparaffines afin d'obtenir un carburant à haut indice d'octane. Ce procédé est intéressant pour améliorer les fractions d'essence légère et en particulier, les fractions de tête de distillation directe.

Les naphthas que l'on convient généralement d'appeler naphthas lourds (heavy naphthas) sont alors seuls envoyés dans l'unité de reforming (reforming).

Dans le procédé de la présente invention, on utilise conjointement une unité de reformage et une unité d'isomérisation pour satisfaire aux nouvelles réglementations dans le cadre de la fabrication d'essence sans plomb, notamment en Europe et aux USA. Il devient indispensable de valoriser la coupe naphta léger d'où l'idée d'intégration de l'unité d'isomérisation à celle du reformage pour minimiser les investissements et les utilités. Jusqu'à une époque relativement récente, les réactions d'isomérisation étaient conduites avec injection de chlore. On pouvait utiliser comme catalyseur un support dans lequel était incorporé un métal noble de groupe VIII, le support étant imprégné par exemple par un halogénure d'hydrocarbylealuminium de formule:

$Al X_y R_{(3-y)}$

où y est égal à 1 ou 2,

X est un halogène

et R est un radical monovalent d'hydrocarbure

(Brevet anglais N° 1 432 639).

On peut utiliser également les catalyseurs de type Friedel et Crafts, tel que le chlorure d'aluminium.

On peut utiliser (USP 3 903 192), outre des catalyseurs classiques du type platine sur silice-alumine, alumine halogénée ou autres supports acides, des supports d'alumine avec introduction dans l'alumine, d'halogène et d'au moins un composé de métal du groupe VI ou VIII de la classification périodique des éléments en présence d'un mélange de chlore et ou d'acide chlorhydrique. Tous ces catalyseurs peuvent être utilisés pour l'isomérisation en atmosphère d'hydrogène des paraffines comportant 4 à 7 atomes de carbone et de préférence 5 et/ou 6 atomes de carbone, à une température comprise entre 50 et 250°C. On opère de préférence, sous une pression de 5 à 100 kg/cm² (5 à 100 bars) (0,5 à 10 MPa) avec une vitesse spatiale de 0,2 à 10 litres de charge par litre de catalyseur et par heure. On peut introduire en continu ou par période dans la charge un promoteur halogéné tel que par exemple l'acide chlorhydrique, le tétrachlorure de carbone, un halogénure d'alkyl comme par exemple le chlorure d'éthyle, le chlorure d'isopropyle, le chlorure de tertiobutyle ou le bromure de tertiobutyle.

Dans la présente invention, une première charge constituée en majeure partie d'un naphta lourd est envoyée à travers au moins une zone de chauffage vers au moins deux zones de reformage catalytique disposées en série; l'effluent de chaque zone de reformage, sauf l'effluent de la dernière zone de reformage traversée par ladite première charge, circulant également à travers au moins une zone de chauffage, (on peut utiliser la même zone de chauffage déjà utilisée pour chauffer le naphta lourd avant son entrée dans la première zone de reformage) l'effluent de la dernière zone de reformage étant soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un reformat et d'autre part un gaz renfermant notamment de l'hydrogène, une partie de cet hydrogène étant recyclée vers les zones d'hydroreformatage, une autre partie de cet hydrogène étant mélangée avec une deuxième charge constituée en majeure partie d'un naphta léger, le mélange ainsi obtenu étant préchauffé puis introduit dans une zone d'hydroisomérisation catalytique, le reformat et l'effluent de la zone d'hydroisomérisation étant recueillis ensemble et soumis à un fractionnement dans une même colonne de stabilisation en vue d'obtenir un mélange amélioré d'un isomérisat et d'un reformat, ledit procédé étant en outre caractérisé en ce que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydroisomérisation renferme au moins une zéolite, l'hydroisomérisation étant effectuée en l'absence d'injection d'un halogène ou d'un composé halogéné dans la zone d'hydroisomérisation. On peut effectuer le préchauffage dudit mélange soit en faisant circuler le mélange ainsi obtenu directement à travers les fumées d'au moins une desdites zones de chauffage définies précédemment, soit par contact indirect avec de la vapeur d'eau, soit par contact indirect avec l'effluent de la dernière zone de reformage traversée par le naphta lourd.

Dans la présente invention, une variante consiste en un procédé combiné d'hydroreformatage d'un naphta lourd et d'hydroisomérisation d'un naphta léger, caractérisé en ce qu'une première charge constituée en majeure partie d'un naphta lourd est envoyée à travers au moins une zone de chauffage vers au moins deux zones d'hydroreformatage catalytique disposées en série, l'effluent de chaque zone d'hydroreformatage, sauf l'effluent de la dernière zone de reformage traversée par ladite première charge, circu-

lant également à travers au moins une zone de chauffage, l'effluent de la dernière zone de reformage étant soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un reformat et d'autre part un gaz renfermant notamment de l'hydrogène, une partie de cet hydrogène étant recyclée vers les zones d'hydroreformatage, une autre partie de cet hydrogène étant mélangée avec une deuxième charge constituée en majeure partie d'un naphta léger, le mélange ainsi obtenu étant préchauffé puis introduit dans une zone d'hydroisomérisation catalytique, ledit procédé étant en outre caractérisé en ce que l'effluent d'hydroisomérisation est soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un second courant d'un gaz renfermant notamment de l'hydrogène et d'autre part un isomérisat, et en ce que le second courant d'un gaz renfermant de l'hydrogène est d'abord traité avec une partie au moins dudit reformat, puis le reformat est mélangé avec une partie au moins de l'isomérisat, l'ensemble reformat-isomérisat ainsi obtenu étant soumis à un fractionnement dans une même colonne de stabilisation en vue d'obtenir un mélange amélioré d'un isomérisat et d'un reformat, ledit procédé étant enfin caractérisé en ce que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydroisomérisation renferme au moins une zéolite, l'hydroisomérisation étant effectuée en l'absence d'injection d'un halogène ou d'un composé halogène dans la zone d'hydroisomérisation.

L'hydrogène produit dans la réaction du reforming couvre les besoins en hydrogène de l'unité d'isomérisation du naphta léger (rapport H_2 /hydrocarbures correct). Ainsi en opérant conformément à l'invention, l'intégration des deux réactions, reformage et isomérisation, permet de traiter la coupe légère en utilisant les équipements existant dans l'unité du reforming:

- le niveau thermique opératoire du réacteur d'isomérisation est obtenu avec effet optimum, soit par récupération de chaleur sur les fumées des fours du reforming soit par voie indirecte.
- l'apport d' H_2 et le recyclage d'hydrogène sont assurés par le compresseur d'export d'hydrogène (recontactage) du reforming,
- l'unité d'isomérisation est opérée sans recyclage d'hydrogène ce qui minimise d'autant plus la consommation d'utilisés par rapport à une unité d'isomérisation qui fonctionnerait indépendamment de l'unité de reforming (la pureté du gaz est meilleure).
- la récupération des hydrocarbures légers en sortie de la zone réactionnelle de l'unité d'isomérisation est améliorée par recontactage avec le reformat.

Le brevet US-A 2 946 736 a déjà proposé une association de reformage et d'isomérisation avec utilisation de l'hydrogène produit dans le reformage pour effectuer l'isomérisation.

Mais selon l'invention, pour que la zone d'isomérisation fonctionne correctement, il n'est pas possible d'utiliser les catalyseurs classiques d'isomérisation décrits plus haut parce que l'emploi de tels catalyseurs nécessitent d'injecter un halogène ou un composé halogéné, et notamment du chlore. Le procédé selon l'invention ne peut se concevoir qu'avec une nouvelle génération de catalyseurs particulièrement adaptés, pouvant précisément fonctionner en l'absence d'injection d'halogène ou d'un composé halogéné. Selon l'invention, il s'agit de catalyseurs à base d'une zéolite. On a déjà proposé l'utilisation d'une zéolite en isomérisation (US-A 3 785 955). Dans la présente invention on utilise une zéolite généralement diluée dans une matrice généralement amorphe. Le catalyseur d'isomérisation (hydroisomérisation) peut éventuellement renfermer de préférence au moins un métal du groupe VIII, et par exemple du platine, du palladium ou du nickel. Dans le cas du platine et du palladium, la teneur (en poids) est comprise entre 0,05 et 1% et de manière préférée entre 0,1 et 0,6%. Dans le cas du nickel la teneur pondérale est comprise entre 0,10 et 10% et de manière préférée entre 0,2 et 5%.

Les catalyseurs utilisables, selon la présente invention, pour l'isomérisation renferment une zéolite qui avantageusement sera une mordénite, sous forme acide, avec ou sans promoteur(s) d'hydrogénation. On utilise de préférence des mordénites dites à larges pores.

Il existe, en effet, deux types de mordénite, qui se distinguent par leurs propriétés d'adsorption: la forme à larges pores, toujours synthétique, qui adsorbe les molécules telles que le benzène (diamètre cinétique = $6,6 \times 10^{-10}$ m) et la forme à petits pores, naturelles ou synthétique, qui n'adsorbe que des molécules de diamètre cinétique inférieur à $4,4 \times 10^{-10}$ m environ. Ces mordénites se distinguent également par des différences morphologiques – aiguilles pour la mordénite petits pores, sphérulites pour la mordénite larges pores – et structurales: présence ou non de défauts. Dans toute la littérature, c'est la mordénite larges pores qui est utilisée. Citons USP 3 190 939, USP 3 480 539, USP 3 551 353.

Or, une mordénite particulièrement adéquate pour être utilisée dans la présente invention est une mordénite préparée à partir d'une mordénite petits pores dans des conditions telles que la mordénite utilisée aura conservé la morphologie de la mordénite à petits pores tout en possédant la capacité d'adsorber la molécule de benzène (diamètre cinétique: $6,6 \times 10^{-10}$ m) ce qui n'est pas le cas d'une mordénite petits pores n'ayant pas subi le traitement spécial. L'utilisation de cette mordénite de morphologie particulière (aiguilles), spécialement traitée, entraîne un gain d'activité et de sélectivité important pour la réaction d'isomérisation.

Il est possible de «déboucher» les canaux de cette zéolite particulière par traitement dans un acide minéral fort et/ou par calcination en présence de vapeur d'eau et d'accéder à une capacité d'adsorption voisine de celle de la mordénite larges pores.

Ces mordénites synthétiques à petits pores peuvent être obtenues par synthèse notamment dans les conditions suivantes: température comprise entre 200 et 300°C environ et temps de cristallisation de 5 à 50 heures.

La zéolite utilisée préférentiellement dans le catalyseur de la présente invention est fabriquée à partir d'une mordénite petits pores dont la teneur en sodium est comprise généralement entre 4 et 6,5 pour cent (poids) par rapport au poids de mordénite sèche, dont le rapport atomique Si/Al est compris généralement entre 4,5 et 6,5 et le volume de maille généralement entre 2,80 et 2,77 nm³. Cette mordénite n'adsorbe que des molécules de diamètre cinétique inférieur à environ $4,4 \times 10^{-10}$ m. Après traitements, la mordénite est caractérisée par différentes spécifications: un rapport atomique Si/Al compris entre 5 et 50 et de préférence entre 5,5 et 30, une teneur en sodium inférieure à 0,2% poids et de manière préférée inférieure à 0,1% par rapport au poids de zéolite sèche, un volume de maille, V, de la maille élémentaire compris entre 2,78 et 2,73 nm³ et de manière préférée entre 2,77 et 2,74 nm³, une capacité d'adsorption de benzène supérieure à 5% et de préférence à 8% par rapport au poids de solide (zéolite) sec, une morphologie particulière, à savoir qu'elle se présente en majeure partie sous forme d'aiguilles de préférence de longueur moyenne 5 microns (5×10^{-6} m) dont les faces hexagonales ont une longueur d'environ 1 micron, (1×10^{-6} m) et une «hauteur» d'environ 0,3 microns ($0,3 \times 10^{-6}$ m).

La mordénite ainsi préparée et destinée à être utilisée dans les réactions d'hydroisomérisation, est ensuite mélangée à une matrice généralement amorphe, le catalyseur d'hydroisomérisation renfermant également de préférence au moins un métal du groupe VIII, en particulier le platine, le palladium et le nickel avec éventuellement un métal du groupe IV: étain, germanium ou plomb. La matrice peut être de l'alumine, de la silice-alumine, une argile naturelle (le kaolin ou la bentonite par exemple), l'alumine-oxyde de bore. La teneur en mordénite, dans le catalyseur est avantageusement supérieure à 40% (de préférence 60%) en poids.

Ce catalyseur constitue un excellent catalyseur d'hydroisomérisation de coupes riches en paraffines normales à 4 ou 7 atomes de carbone et de préférence à 5 ou 6 atomes de carbone par molécule, présentant une sélectivité et une activité exaltées par rapport aux catalyseurs d'hydroisomérisation classiques.

Comme indiqué, plus haut, le naphta lourd est soumis à un reformage catalytique en présence d'hydrogène dans au moins deux zones de réaction.

Les conditions générales des réactions d'hydroreforming ou hydroreforming catalytique sont les suivantes: dans chaque zone de réaction, la température moyenne est comprise entre, environ 480 et 600°C, la pression est comprise entre, environ 5 et 20 kg/cm² (5 et 20 bars), (0,5 à 2 MPa) la vitesse horaire est comprise entre 0,5 et 10 volumes de naphta liquide par volume de catalyseur et le taux de recyclage est compris entre 1 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge.

Le catalyseur peut renfermer par exemple au moins un métal de la famille du platine, c'est-à-dire un métal noble tel que platine, palladium, iridium, rhodium, ruthénium, osmium, déposé sur un support d'alumine ou d'un composé équivalent (exemples: platine-alumine-halogène ou platine-iridium halogène). La teneur totale en métaux nobles est de 0,1% à 2% en poids par rapport au catalyseur et la teneur en halogène, de préférence chlore ou fluor, de 0,1 à 10%. On peut remplacer l'association alumine-halogène par d'autres supports, par exemple la silice-alumine. Le catalyseur peut renfermer au moins un autre promoteur métallique choisi dans les groupes les plus divers de la classification périodique des éléments.

On peut opérer de multiples façons:

D'abord, on peut opérer en lit fixe en utilisant plusieurs réacteurs. La charge passe successivement à travers chacun des réacteurs; le catalyseur reste en service pendant de longues périodes avant d'être régénéré.

Selon un autre procédé, dit «régénératif», le catalyseur est régénéré soit fréquemment, soit continuellement:

a) la régénération fréquente est utilisée lorsque l'on utilise plusieurs réacteurs qui renferment le catalyseur en lit fixe. L'un de ces réacteurs est en régénération (ou en attente), pendant que les autres réacteurs sont en service;

b) la catalyseur s'écoule de haut en bas de chaque réacteur (lit mobile) et la régénération se fait, par exemple, en continu, dans un réacteur principal de manière à ne pas interrompre la réaction. Le catalyseur peut s'écouler progressivement et successivement à travers chaque zone de réaction.

Les schémas donnés à titre d'exemples illustrent l'invention.

Dans la figure 1, un naphta lourd est introduit dans l'unité par la conduite 1, traverse par la conduite 2, l'échangeur de chaleur 3 et par la conduite 4 traverse un four 5. A la sortie du four, le naphta lourd, cheminant par la conduite 4 est introduit dans un premier réacteur 6 de reformage renfermant ici un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 6 est soutiré par la conduite 7 et traverse le four 5 avant d'être dirigé dans un deuxième réacteur (8) renfermant également sur la figure un lit fixe de catalyseur. L'effluent de ce deuxième réacteur, par la conduite 9 est envoyé aussi à travers le four 5 puis est introduit dans un troisième réacteur 10, renfermant un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 10, soutiré par la conduite 11, passe à travers l'échangeur 3 et à travers la conduite 12, les refroidissements 13 et 15, les lignes 14 et 16, atteint un ballon séparateur 17 d'où l'on récupère, en fond, un reformat, par la conduite 18.

En tête du ballon séparateur 17, on soutire, par la conduite 21, un gaz essentiellement à base d'hydrogène. Une partie au moins de ce gaz peut être renvoyé (hydrogène de recyclage) par la conduite 22, le compresseur 23 et la conduite 24, vers l'unité de reforming, après avoir été mélangé dans la conduite 2 avec la charge de naphta lourd. Une autre partie au moins de l'hydrogène de la conduite 21 est mélangée après passage par la conduite 25, au moins un étage de compression 26 et la conduite 27, avec la charge de naphta léger introduite dans l'unité par la conduite 28 (une variante consisterait ici à prendre l'hydro-

gène de la conduite 25 et non pas à la sortie du ballon 17 c'est à dire dans la conduite 21 mais à la sortie du compresseur 23, donc dans la conduite 24 de façon à gagner, dans la conduite 25, le différentiel de pression du compresseur 23). Le mélange de naphta léger et d'hydrogène en provenance de la zone de reforming, traverse, par la ligne 29, l'échangeur 30, chemine par la conduite 31 et est chauffé sur la figure 1 en 32, dans la partie supérieure du four 5, donc par les fumées du four de reforming. Une autre méthode pour chauffer le mélange de la conduite 31 consisterait à contacter ce mélange indirectement avec de la vapeur d'eau produite dans les fumées en vue de procéder à un échange de chaleur. Une autre méthode (voir figure 1A) consisterait à séparer en deux parties l'effluent du dernier réacteur 10 d'hydroreformation; une partie de cet effluent circule comme dans la figure 1 à travers l'échangeur 3 puis vers la ligne 12. Une autre partie apportant (par la conduite 11.a) des calories à un échangeur 32.a dans lequel pénètre le dit mélange de la ligne 31, le dit mélange circulant ensuite par la ligne 33 vers la zone d'hydroisomérisation 34. Ensuite, ce mélange cheminant dans la conduite 33, atteint le réacteur d'hydroisomérisation 34, qui ici renferme un lit fixe de catalyseur (ce pourrait être un lit mobile). L'effluent de la zone d'isomérisation, évacué par la conduite 35, traverse l'échangeur 30, circule par la conduite 36 à travers le refroidissement 37, et par la conduite 38, est introduit dans un ballon séparateur 39. Par la ligne 41, en tête de ce ballon séparateur, on récupère un gaz riche en hydrogène. En fond du ballon séparateur 39, on récupère par la conduite 40, un isomérisat. Il est possible, dans la présente invention, de traiter conventionnellement et séparément le reformat de la conduite 18 et l'isomérisat de la conduite 40: chacun de ces effluents peut ainsi être envoyé dans une colonne de stabilisation, les différentes fractions issues du reformat d'une part et issues de l'isomérisat d'autre part étant recueillies pour leurs usages habituels en raffinage. Toutefois, dans le cadre de la présente invention, le dispositif mis en œuvre permet de supprimer la colonne de stabilisation de l'unité d'isomérisation et de traiter l'isomérisat et le reformat dans une seule colonne. Dans ce cas, le reformat soutiré du ballon séparateur 17 par la conduite 18 est envoyé, au moyen de la pompe 19, à travers la conduite 20 puis est mélangé dans la ligne 46 au moins une partie du gaz riche en hydrogène soutiré par la conduite 41 du ballon séparateur 39, ce gaz ayant, au préalable, traversé le compresseur 42, les conduites 43 et 45 et le refroidisseur 44. Ce mélange reformat-gaz est envoyé dans le ballon séparateur 47 d'où l'on récupère en tête un gaz à teneur élevée en hydrogène (conduite 48) et en fond de ballon un reformat (conduite 49) qui est mélangé avec l'isomérisat de la conduite 40, le mélange obtenu étant envoyé par la conduite 50 dans la colonne de stabilisation 52. En fond de colonne, par la conduite 52, on récupère un mélange d'isomérisat et de reformat d'excellente qualité. En tête de colonne, on récupère par la conduite 53 des gaz légers, refroidis en 54, soutirés par la conduite 55 et traités dans le ballon séparateur 56. On recueille ainsi quelques vapeurs légères dans la conduite 57 et des distillats légers dans les conduites 58 et 60, une partie de ces distillats sont recyclés par la conduite 59 en tête de la colonne de stabilisation 51. Il peut être avantageux de disposer sur la conduite 27 un pot de garde de chlore, non représenté sur la figure 1.

La figure 2 illustre une variante de l'invention. Ici, le reformat est également mélangé avec l'effluent d'isomérisation mais cet effluent ne traverse pas le ballon séparateur 39 de la figure 1. Ici ce ballon est supprimé. Un naphta lourd est introduit dans l'unité par la conduite 1, traverse par la conduite 2, l'échangeur de chaleur 3 et par la conduite 4 traverse un four 5. A la sortie du four, le naphta lourd, cheminant par la conduite 4 est introduit dans un premier réacteur 6 de reformage renfermant ici un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 6 est soutiré par la conduite 7 et traverse le four 5 avant d'être dirigé dans un deuxième réacteur 8 renfermant également sur la figure un lit fixe de catalyseur. L'effluent de ce deuxième réacteur, par la conduite 9 est envoyé aussi à travers le four 5 puis est introduit dans un troisième réacteur 10, renfermant un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 10, soutiré par la conduite 11, passe à travers l'échangeur 3 et à travers la conduite 12, les refroidissements 13 et 15, les lignes 14 et 16, atteint un ballon séparateur 17 d'où l'on récupère, un fond, un reformat, par la conduite 18.

En tête du ballon séparateur 17, on soutire, par la conduite 21, un gaz essentiellement à base d'hydrogène. Une partie au moins de ce gaz peut éventuellement (hydrogène de recyclage) être renvoyé par la conduite 22, le compresseur 23 et la conduite 24, vers l'unité de reforming, après avoir été mélangé dans la conduite 2 avec la charge de naphta lourd. Une autre partie au moins de l'hydrogène de la conduite 21 est mélangée après passage par la conduite 25, au moins un compresseur 26 et la conduite 27 (conduite sur laquelle est éventuellement disposé un pot de garde de chlore), avec la charge de naphta léger introduite dans l'unité par la conduite 28. A noter que comme expliqué à propos de la figure 1, le contenu de la conduite 25 peut provenir de la conduite 24 donc être passé par le compresseur 23. Le mélange de naphta léger et d'hydrogène en provenance de la zone de reforming, traverse, par la ligne 29, l'échangeur 30, chemine par la conduite 31 et est chauffé en 32, dans la partie supérieure du four 5, donc par les fumées du four de reforming. Mais, comme pour la figure 1, on peut procéder à un chauffage indirect par production de vapeur d'eau et échange ou encore (comme indiqué sur la figure 1A) procéder à un chauffage par une partie au moins de l'effluent du dernier réacteur de reformage.

Ensuite, ce mélange cheminant dans la conduite 33, atteint le réacteur d'hydroisomérisation 34, qui ici renferme un lit fixe de catalyseur (ce pourrait être un lit mobile). L'effluent de la zone d'isomérisation, évacué par la conduite 35, traverse l'échangeur 30, circule par la conduite 36 à travers le refroidissement 37, et par la conduite 38, est introduit dans un ballon séparateur 40, puis est mélangé, (après avoir circulé dans la conduite 36, la zone de refroidissement 37 et la ligne 38) dans la conduite 39 avec le reformat soutiré du ballon séparateur 17 par la conduite 18 et envoyé au moyen de la pompe 19 dans la con-

duite 20. Par la ligne 41, en tête de ce ballon séparateur 40, on récupère un gaz riche en hydrogène. En fond du ballon séparateur 40, on récupère par la conduite 42, un mélange d'isomérisat et de reformat. Le mélange obtenu est envoyé dans la colonne de stabilisation 43. En fond de colonne, par la conduite 44, on récupère un mélange d'isomérisat et de reformat d'excellente qualité. En tête de colonne, on récupère par la conduite 45 des gaz légers, refroidis en 46, et traités dans le ballon séparateur 48. On recueille ainsi quelques hydrocarbures légers en phase vapeur dans la conduite 49 et des distillats légers en phase liquide dans les conduites 50 et 52; une partie de ces distillats sont recyclés par la conduite 51 en tête de la colonne de stabilisation 43.

Exemple:

A titre d'exemple, on a utilisé dans la conduite 1, une charge de naphtha lourd de 21 500 BPSD (environ 140 m³/heure) dont la composition est la suivante:

P/N/A (vol%)	67.5/18.8/13.7
Distillation ASTM (% volume), °C	
IBP	85
10	98
30	105
50	114
70	127
90	147
95	158
100	185
Impuretés:	
Azote	1 ppm max
Chlore	1 ppm max
Eau	1 ppm max
Soufre	1 ppm max
Métaux	
AS	5 ppb max
Pb	5 ppb max
Cu	5 ppb max
Fe	5 ppb max
Ni	5 ppb max

Dans la conduite 28 on a utilisé une charge de naphtha léger de 6800 BPSD (environ 45 m³/heure) dont la composition est la suivante: (% en poids):

Iso-C ₄	0.15
N-C ₄	0.85
Iso-C ₅	16.0
N-C ₅	29.2
Cyclo-C ₅	2.9
2-Methyl-C ₅	23.2
N-C ₆	19.9
Methyl-Cyclo-C ₅	3.5
Cyclo-C ₆	1.2
Benzene	2.5
C ₇ ⁺	0.6
	100.0

EP 0 245 124 B1

Dans le cas de la Figure 1, on récupère dans la conduite 48 un gaz riche en hydrogène de composition suivante:

5	Composition (% vol)	
	H ₂	93.6
	C ₁	.9
	C ₂	2.2
10	C ₃	1.2
	iC ₄	.5
	nC ₄	.3
15	iC ₅	.6
	nC ₅	.3
	C ₆₊	.4
	100.0	
20	Poids moléculaire	4.75
	Débit	36 150 Nm ³ /h

Dans le cas de la Figure 2, on récupère dans la conduite 41 un gaz riche en hydrogène de composition suivante:

25	Composition (% vol)	
	H ₂	92.7
30	C ₁	.9
	C ₂	2.2
	C ₃	1.3
	iC ₄	.6
35	nC ₄	.3
	iC ₅	1.0
	nC ₅	.4
40	C ₆₊	.6
	100.0	
	Poids moléculaire	5.35
	Débit	36 500 Nm ³ /h

45 Le produit, mélange d'isomérisat et de reformat de 25 175 BPSD (environ 166 m³/heure) est récupéré dans la conduite 52 dans le cas de la Figure 1, (44 dans le cas de la Figure 2).

Il a les caractéristiques suivantes:

50	Propriété d ₁₅ ⁴	.767
	ASTM (vol%), °C	
	PI	40
55	10	53
	30	75
	50	95
	70	120
60	90	150
	PF	200
65	NOR clair	95

Les conditions opératoires étaient les suivantes.

	T°C	P(bar)	VVH
5 Reforming	480	6 (0,6 MPa)	1.5
Isomérisation	250	25 (2,5 MPa)	2

10

Revendications

1. Procédé combiné d'hydroreformatage d'un naphta lourd et d'hydroisomérisation d'un naphta léger, caractérisé en ce qu'une première charge constituée en majeure partie d'un naphta lourd est envoyée à travers au moins une zone de chauffage vers au moins deux zones d'hydroreformatage catalytique disposées en série, l'effluent de chaque zone d'hydroreformatage, sauf l'effluent de la dernière zone de reformage traversée par ladite première charge, circulant également à travers au moins une zone de chauffage, l'effluent de la dernière zone de reformage étant soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un reformat et d'autre part un gaz renfermant notamment de l'hydrogène, une partie de cet hydrogène étant recyclée vers les zones d'hydroreformatage, une autre partie de cet hydrogène étant mélangée avec une deuxième charge constituée en majeure partie d'un naphta léger, le mélange ainsi obtenu étant préchauffé puis introduit dans une zone d'hydroisomérisation catalytique, le reformat et l'effluent de la zone d'hydroisomérisation étant recueillis ensemble et soumis à un fractionnement dans une même colonne de stabilisation en vue d'obtenir un mélange amélioré d'un isomérisat et d'un reformat, ledit procédé étant en outre caractérisé en ce que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydroisomérisation renferme au moins une zéolite, l'hydroisomérisation étant effectuée en l'absence d'injection d'un halogène ou d'un composé halogéné dans la zone d'hydroisomérisation.

2. Procédé combiné d'hydroreformatage d'un naphta lourd et d'hydroisomérisation d'un naphta léger, caractérisé en ce qu'une première charge constituée en majeure partie d'un naphta lourd est envoyée à travers au moins une zone de chauffage vers au moins deux zones d'hydroreformatage catalytique disposées en série, l'effluent de chaque zone d'hydroreformatage, sauf l'effluent de la dernière zone de reformage traversée par ladite première charge, circulant également à travers au moins une zone de chauffage, l'effluent de la dernière zone de reformage étant soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un reformat et d'autre part un gaz renfermant notamment de l'hydrogène, une partie de cet hydrogène étant recyclée vers les zones d'hydroreformatage, une autre partie de cet hydrogène étant mélangée avec une deuxième charge constituée en majeure partie d'un naphta léger, le mélange ainsi obtenu étant préchauffé puis introduit dans une zone d'hydroisomérisation catalytique, ledit procédé étant en outre caractérisé en ce que l'effluent d'hydroisomérisation est soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un second courant d'un gaz renfermant notamment de l'hydrogène et d'autre part un isomérisat, et en ce que le second courant d'un gaz renfermant de l'hydrogène, est d'abord traité avec une partie au moins dudit reformat, puis le reformat est mélangé avec une partie au moins de l'isomérisat, l'ensemble reformat-isomérisat ainsi obtenu étant soumis à un fractionnement dans une même colonne de stabilisation en vue d'obtenir un mélange amélioré d'un isomérisat et d'un reformat, ledit procédé étant enfin caractérisé en ce que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydroisomérisation renferme au moins une zéolite, l'hydroisomérisation étant effectuée en l'absence d'injection d'un halogène ou d'un composé halogéné dans la zone d'hydroisomérisation.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydroisomérisation renferme au moins un mélange d'une mordénite et d'une matrice.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur renferme en outre au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans la zone d'hydroisomérisation, on utilise un catalyseur à base d'une mordénite à larges pores, adsorbant des molécules de diamètre cinétique supérieur à $6,6 \times 10^{-10}$ m, ayant un rapport atomique Si/Al compris entre 5 et 50, une teneur en sodium inférieure à 0,2% en poids, par rapport à la totalité de la zéolite sèche, un volume de maille V, de la maille élémentaire, compris entre 2,78 et 2,73 nm³, une capacité d'adsorption de benzène supérieure à 5% poids par rapport au poids de zéolite sèche, la zéolite se présentant, en majeure partie, sous forme d'aiguilles.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur à base d'une mordénite à larges pores, adsorbant des molécules de diamètre cinétique supérieur à $6,6 \times 10^{-10}$ m, un rapport atomique Si/Al compris entre 5,5 et 30, une teneur en sodium inférieure à 0,1% en poids par rapport à la totalité de zéolite sèche, un volume de la maille élémentaire compris entre 2,77 et 2,74 nm³, une capacité d'adsorption de benzène supérieure à 8% par rapport au poids de zéolite sèche, la zéolite se présentant en majeure partie sous forme d'aiguilles de longueur moyenne 5×10^{-6} m dont les faces, en majeure partie hexagonales, ont une longueur d'environ 1×10^{-6} m et une hauteur d'environ $0,3 \times 10^{-6}$ m.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le naphtha léger et les effluents de chaque zone de reformage, sauf l'effluent de la dernière zone de reformage, sont chauffés dans une même zone de chauffage.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le mélange du naphtha léger et de ladite partie de l'hydrogène obtenu après fractionnement du reformat, est préchauffé directement à travers les fumées de la zone de chauffage.

Patentansprüche

1. Kombiniertes Verfahren zur Hydro-Reformierung von schwerem Naphtha und zur Hydro-Isomerisierung von leichtem Naphtha, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Charge, die zum größeren Teil aus schwerem Naphtha besteht durch wenigstens eine Erhitzungszone geschickt wird zu wenigstens zwei katalytischen, in Serie angeordneten Hydrosreformierungszonen, daß Effluent jeder Hydrosreformierungszone, außer dem Effluent der letzten Zone der Reformierung, die durch die genannte erste Charge durchquert wurde, gleichermaßen durch wenigstens eine Erhitzungszone zirkuliert, daß Effluent der letzten Reformierungszone wenigstens einer Fraktionierung unterworfen wird, um einerseits ein Reformat zu erhalten und andererseits ein Gas, insbesondere bestehend aus Wasserstoff, wobei ein Teil dieses Wasserstoffs rezykliert wird durch die Hydrosreformierungszone, ein anderer Teil dieses Wasserstoffs gemischt wird mit einer zweiten Charge bestehend zum größeren Teil aus einem leichten Naphtha, wobei die so erhaltene Mischung vorerhitzt wird und dann in eine katalytische Hydroisomerisierungszone eingeführt wird, wobei das Reformat und das Effluent der Hydroisomerisierungszone gemeinsam zusammengeführt werden und einer Fraktionierung in einer gleichen Stabilisierungskolonnen unterworfen werden, um eine verbesserte Mischung eines Isomerisats und eines Reformats zu erhalten, wobei das genannte Verfahren unter anderem dadurch charakterisiert ist, daß der in der Hydroisomerisierungszone verwendete Katalysator wenigstens einen Zeolith umfaßt und die Hydroisomerisierung durchgeführt wird in Anwesenheit der Zuführung eines Halogens oder einer Halogenverbindung in die Hydroisomerisierungszone.

2. Kombiniertes Verfahren zur Hydrosreformierung von schwerem Naphtha und zur Hydroisomerisierung von leichtem Naphtha, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Charge, zum größten Teil bestehend aus einem schweren Naphtha, durch wenigstens eine Erhitzungszone geschickt wird zu wenigstens zwei in Serie angeordneten katalytischen Hydrosreformierungszonen, daß Effluent jeder Hydrosreformierungszone, außer dem Effluent der letzten Zone der von genannter erster Charge durchquerten Reformierungszone, gleichermaßen durch wenigstens eine Erhitzungszone zirkuliert, das Effluent der letzten Reformierungszone wenigstens einer Fraktionierung unterworfen wird zum Erhalten einerseits eines Reformats und andererseits eines Gases bestehend insbesondere aus Wasserstoff, wobei ein Teil dieses Wasserstoffs rezykliert wird zu den Hydrosreformierungszonen, ein anderer Teil dieses Wasserstoffs gemischt wird mit einer zweiten Charge bestehend zum größten Teil aus einem leichten Naphtha, das so erhaltene Gemisch vorerhitzt wird, dann eingeführt wird in eine katalytische Hydroisomerisierungszone, wobei das genannte Verfahren unter anderem dadurch charakterisiert ist, daß das Effluent der Hydroisomerisierung wenigstens einer Fraktionierung unterworfen wird zum Erhalt einerseits eines zweiten Stromes eines Gases umfassend insbesondere Wasserstoff und andererseits eines Isomerisates, und daß der zweite Gasstrom bestehend aus Wasserstoff zuerst mit einem Teil wenigstens genannten Reformats behandelt wird, dann das Reformat gemischt wird mit einem Teil wenigstens des Isomerisates, die so erhaltene Gemeinsamkeit Reformat-Isomerisat einer Fraktionierung unterworfen wird in einer gleichen Stabilisierungskolonnen, zum Erhalt eines verbesserten Gemisches eines Isomerisates und eines Reformates, wobei genanntes Verfahren schließlich dadurch charakterisiert ist, daß der in der Hydroisomerisierungszone verwendete Katalysator wenigstens einen Zeolith umfaßt, und die Hydroisomerisierung durchgeführt wird in Abwesenheit der Injektion eines Halogens oder einer halogenierten Verbindung in die Hydroisomerisierungszone.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Hydroisomerisierungszone verwendete Katalysator wenigstens ein Gemisch eines Mordenits und einer Matrix umfaßt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator unter anderem wenigstens ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthält.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Hydroisomerisierungszone einen Katalysator auf Basis eines Mordenits mit großen Poren verwendet, der Moleküle vom kinetischen Durchmesser größer als $6,6 \times 10^{-10}$ m adsorbiert, und ein Atomverhältnis Si/Al zwischen 5 und 50 umfaßt, einen Gehalt an Natrium kleiner als 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit des trockenen Zeolithen, ein Maschenvolumen V der Elementarmaschen umfassend zwischen 2,78 und $2,73 \text{ nm}^3$, eine Adsorptionskapazität für Benzol größer als 5 Gew.-% mit Bezug auf das Gewicht des trockenen Zeolithen, aufweist, wobei der Zeolith zum größeren Teil in Form von Nadeln vorliegt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator auf Basis eines Mordenits mit großen Poren, adsorbierend Moleküle vom kinetischen Durchmesser größer als $6,6 \times 10^{-10}$ m, ein Atomverhältnis Si/Al umfassend zwischen 5,5 und 30, einen Gehalt an Natrium kleiner als 0,1 Gew.-% mit Bezug auf die Gesamtheit des trockenen Zeolithen, ein Volumen der Elementarmaschen zwi-

schen 2,77 und 2,74 nm³, eine Adsorptionskapazität für Benzol größer als 8 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des trockenen Zeolithen, verwendet, wobei der Zeolith zum großen Teil in Form von Nadeln der mittleren Länge 5×10^{-6} m vorliegt, deren Flächen zum größeren Teil hexagonal und eine Länge von etwa 1×10^{-6} m und eine Höhe von etwa $0,3 \times 10^{-6}$ m besitzen.

5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das leichte Naphtha und die Effluente jeder Reformierungszone, außer dem Effluent der letzten Reformierungszone, in derselben Erhitzungszone erhitzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von leichtem Naphtha und genanntem Teil Wasserstoff, erhalten nach Fraktionierung des Reformates, direkt vorerhitzt wird mit den Dämpfen der Erhitzungszone.

Claims

15 1. A combined process for heavy naphtha hydrotreating and light naphtha hydroisomerization, wherein a first charge, consisting in major part of a heavy naphtha, is fed, through at least one heating zone, to at least two catalytic hydrotreating zones arranged in series, the effluent from each hydrotreating zone, except the effluent from the last reforming zone wherethrough passes the charge, also circulating through at least one heating zone, the effluent from the last reforming zone being subjected to at least one fractionation so as to obtain a reformat and a hydrogen containing gas, a portion of said hydrogen being recycled to the hydrotreating zones, another portion of said hydrogen being admixed with a second charge consisting in major part of a light naphtha, the resultant mixture being preheated and then introduced into a catalytic hydroisomerization zone, the reformat and the effluent from the hydroisomerization zone being collected together and subjected to fractionation in the same stabilization column in order to obtain an improved isomerate and reformat mixture, said process further comprising the use in the hydroisomerization zone of a catalyst containing at least one zeolite, the hydroisomerization being conducted without introduction of halogen or halogen compound into the hydroisomerization zone.

20 2. A combined process for heavy naphtha hydrotreating and light naphtha hydroisomerization, wherein a first charge, consisting in major part of a heavy naphtha, is fed, through at least one heating zone, to at least two catalytic hydrotreating zones arranged in series, the effluent from each hydrotreating zone, except the effluent from the last reforming zone wherethrough passes the charge, also circulating through at least one heating zone, the effluent from the last reforming zone being subjected to at least one fractionation so as to obtain a reformat and a hydrogen containing gas, a portion of said hydrogen being recycled to the hydrotreating zones, another portion of said hydrogen being admixed with a second charge consisting in major part of a light naphtha, the resultant mixture being preheated and then introduced into a catalytic hydroisomerization zone, process wherein the hydroisomerization effluent is subjected to at least one fractionation in order to obtain a second stream of hydrogen containing gas and an isomerate, and wherein said second stream of hydrogen-containing gas is first treated with at least a portion of said reformat and then the reformat is admixed with at least a portion of the isomerate, the resulting reformat-isomerate mixture being subjected to fractionation in the same stabilization column in order to obtain an improved isomerate and reformat mixture, said process further comprising the use in the hydroisomerization zone of a catalyst containing at least one zeolite, the hydroisomerization being conducted without introduction of halogen or halogen compound into the hydroisomerization zone.

3. A process according to claim 1 or 2, wherein the catalyst used in the hydroisomerization zone contains at least a mixture of mordenite with a matrix.

4. A process according to claim 1 or 2, wherein the catalyst further contains at least one metal from group VIII of the periodic classification of elements.

5. A process according to claim 1 or 2, wherein, in the hydroisomerization zone, the catalyst consists essentially of a large-pore mordenite adsorbing molecules of a kinetic diameter larger than 6.6×10^{-10} m, having a Si/Al atomic ratio from about 5 to 50, a sodium content lower than 0.2% by weight in proportion to the total amount of dry zeolite, a mesh volume V, of elementary mesh, ranging from 2.78 to 2.75 nm³, a benzene adsorption capacity higher than 5% by weight in proportion to the dry zeolite weight, the zeolite being in major part shaped as needles.

6. A process according to claim 5, characterized in that there is used a catalyst containing a large-pore mordenite adsorbing molecules of kinetic diameter larger than 6.6×10^{-10} m, having a Si/Al atomic ratio from 5.5 to 30, a sodium content lower than 0.1% by weight in proportion to the total amount of dry zeolite, a volume of elementary mesh from 2.77 to 2.74 nm³, a benzene adsorption capacity higher than 8% in proportion to the dry zeolite weight, said zeolite being in major part shaped as needles of 5.10^{-6} m average length, having faces, in major part hexagonal, of about 1.10^{-6} m length and about 0.3×10^{-6} m height.

7. A process according to one of claims 1 to 6, wherein the light naphtha and the effluents from each reforming zone (except the effluent from the last reforming zone) are heated in the same heating zone.

8. A process according to claim 7, wherein the mixture of light naphtha with said hydrogen portion obtained after fractionation of the reformat is directly preheated by the fumes of the heating zone.

FIG.1



