

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 034 764

21 N° d'enregistrement national : 15 53172

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 07 C 5/27 (2016.01), C 10 G 35/04

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.04.15.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.10.16 Bulletin 16/41.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES — FR.

72 Inventeur(s) : PAGOT ALEXANDRE et LEMAIRE ERIC.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 PROCÉDE D'ISOMERISATION D'UNE CHARGE D'HYDROCARBURES EN C7 A C11.

57 La présente invention concerne un procédé de production de bases essence à partir d'une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques ayant entre 7 et 11 atomes de carbone par molécule, incluant les étapes suivantes:

a) on envoie la charge d'hydrocarbures et un flux de recycle dans une colonne de séparation configurée pour séparer au moins trois coupes:

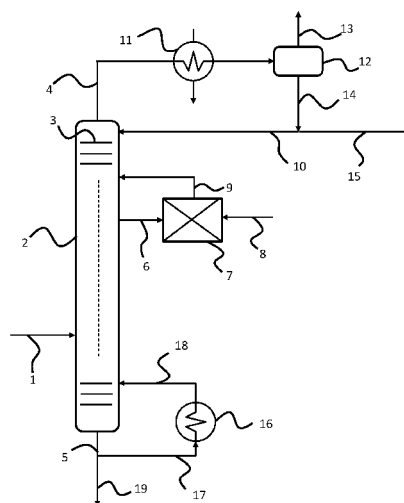
une coupe de tête contenant des hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés;

une coupe intermédiaire contenant majoritairement des hydrocarbures paraffiniques en C7 linéaires qui est soutirée à un niveau de la colonne située au-dessus du point d'injection de la charge et en-dessous du point d'injection du flux de recycle;

une coupe de fond contenant des hydrocarbures en C7 naphthéniques et aromatiques et des hydrocarbures en C8<sup>+</sup>.

b) on traite la coupe intermédiaire dans une unité d'isomérisation externe à la colonne de séparation afin de produire un effluent contenant des hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés;

c) on recycle ledit effluent dans la colonne de séparation et en tête de celle-ci comme flux de recycle à l'étape a).



FR 3 034 764 - A1



La présente invention concerne un procédé de raffinage d'une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques ayant entre 7 et 11 atomes de carbone par molécule afin de produire des bases utiles pour la formulation de carburant du type essence.

5

### **Etat de la technique**

La sécurité et les préoccupations environnementales ont fait évoluer les spécifications des carburants du type essence vers des normes de plus en plus strictes, notamment au niveau des teneurs en composés oléfiniques et aromatiques, en particulier en benzène, et cela tout  
10 en imposant un indice d'octane élevé. Par exemple en Europe, les normes fixent des niveaux aromatiques de moins de 35% volume et avec un niveau de benzène inférieur à 1% volume et une teneur en oléfines maximale de 10% volume. Par conséquent, les raffineries ne peuvent plus utiliser des proportions importantes de composés aromatiques comme source d'octane au pool essence.

15 Le procédé générateur de composés aromatiques est le reformage catalytique qui est effectué sur des coupes naphtha en C7 à C10/C11. Etant donné que la teneur en aromatiques des carburants essence est de plus en plus limitée, la part de réformat dans les bases essence est donc amenée à diminuer à l'avenir.

Un moyen alternatif pour compenser cette perte de source d'indice d'octane est d'augmenter  
20 la part des alcanes ramifiés, qui ont des indices d'octane élevés, dans les formulations d'essence. Ainsi les procédés d'isomérisation de composés alcanes linéaires en leurs isomères branchés deviennent de plus en plus incontournables pour les raffineurs.

Une solution particulièrement intéressante est de réaliser l'isomérisation uniquement de la fraction en C7 de la coupe naphtha qui va généralement au reforming. En effet cette solution  
25 permet de produire des composés C7 branchés tout en réduisant la quantité de composés aromatiques qui sont produits par le reformage catalytique de sorte à fabriquer des bases carburant à indice d'octane élevé avec moins d'aromatiques.

Il est à noter que les procédés d'isomérisation sont généralement effectués sur des charges  
30 plus longs, par exemple en C7, car ces derniers sont très sensibles au craquage qui génère alors des précurseurs de coke responsables de la désactivation du catalyseur d'isomérisations et est responsable des pertes en rendement. Par conséquent une attention particulière doit être portée sur les conditions opératoires d'isomérisation de ces coupes d'hydrocarbures paraffiniques à plus longue chaîne.

Le document US 4,834,866 décrit un procédé de conversion d'une charge d'hydrocarbures contenant des paraffines linéaires et cycliques ayant 6 et plus de 6 atomes de carbone qui consiste à fractionner la charge et soutirer une fraction intermédiaire contenant majoritairement des composés en C6 cycliques. La fraction intermédiaire est ensuite traitée dans un réacteur d'isomérisation en présence d'un catalyseur d'isomérisation de manière à isomériser et décycliser les composés en C6. L'effluent du réacteur d'isomérisation, après stabilisation, est recyclé dans la colonne de fractionnement qui permet de récupérer en tête de ladite colonne une coupe contenant des hydrocarbures légers, en fond de la colonne une coupe contenant des hydrocarbures ayant 7 ou plus 7 atomes de carbone et la fraction intermédiaire.

On connaît également le document US 2,443,607 qui concerne un procédé d'isomérisation d'heptane à partir d'une charge d'hydrocarbures du naphta. Le procédé consiste à fractionner la charge dans une colonne de distillation et à récupérer une coupe intermédiaire contenant du n-heptane. La coupe n-heptane est alors mélangée avec du méthyl-hexane et ledit mélange ainsi obtenu est traité dans une unité d'isomérisation qui comprend deux réacteurs d'isomérisation en série et des colonnes de séparation. Selon le procédé US 2,443,607, l'effluent de la réaction d'isomérisation, après strippage est envoyée dans une colonne de séparation dé-hexaniseur d'où l'on récupère en tête une coupe contenant l'hexane et les composés plus légers que l'hexane et en fond une coupe en C7. La coupe en C7 est envoyée dans une colonne de séparation qui est configurée pour séparer en tête une coupe contenant le diméthyl pentane et le triméthyl butane et en fond une coupe contenant du n-heptane, le méthyl hexane et des naphthènes qui est recyclée dans la colonne de distillation.

Le document US 2007/0167663 décrit un procédé d'isomérisation du n-heptane contenu dans une coupe naphta en C6-C8 qui comprend un premier fractionnement dans une première colonne pour produire une première fraction de tête comprenant du n-heptane et des composés plus légers et une première fraction de fond comprenant le naphta C8. La première fraction de tête est envoyée dans une seconde étape de fractionnement dans une seconde colonne pour produire une seconde fraction de tête contenant des heptanes ramifiés et une seconde fraction de fond contenant du n-heptane. La seconde fraction de fond est traitée dans une zone d'isomérisation pour produire un effluent contenant des heptanes ramifiés qui est renvoyé dans la seconde colonne de sorte que les heptanes

ramifiés et le n-heptane non converti soient respectivement récupérés en tête et en fond de la seconde colonne.

Le document US 2006/0270885 enseigne un procédé d'isomérisation d'une coupe d'hydrocarbures C7<sup>+</sup> dans lequel ladite coupe est traitée dans une colonne de distillation réactive comprenant un lit catalytique d'isomérisation qui permet de réaliser de façon concomitante la conversion des heptanes linéaires en heptane ramifiés et de séparer respectivement en tête et en fond de la colonne réactive une coupe contenant les composés en C7 ramifiés et une coupe en C8<sup>+</sup>.

Le document US 8,808,534 divulgue un procédé de raffinage d'une coupe naphtha en C7<sup>+</sup> qui comprend une étape de séparation de ladite coupe en une coupe contenant des paraffines linéaires et une coupe exempte de paraffines. Ladite coupe contenant des paraffines linéaires est alors traitée dans une unité d'isomérisation. Par exemple, la coupe contenant des paraffines linéaires qui est traitée par isomérisation est une coupe contenant des hydrocarbures ayant 7 à 10 atomes de carbone.

Un but de l'invention est de proposer un procédé alternatif d'isomérisation d'une coupe d'hydrocarbures contenant essentiellement des paraffines linéaires en C7 pour produire des bases essence à haut indice d'octane qui est avantageux du point de vue du rendement en en composés C7 ramifiée, qui peut être avantageusement intégré avant un procédé de reformage catalytique de sorte à fournir un procédé moins consommateur en énergie.

### Résumé de l'invention

L'invention a pour objet un procédé de production de bases essence à partir d'une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques ayant entre 7 et 11 atomes de carbone par molécule, incluant les étapes suivantes:

a) on envoie la charge d'hydrocarbures et un flux de recycle dans une colonne de séparation configurée pour séparer au moins trois coupes :

- une coupe de tête contenant des hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés;
- une coupe intermédiaire constituée essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques en C7 linéaires qui est soutirée à un niveau de la colonne située au-dessus du point d'injection de la charge et en-dessous du point d'injection du flux de recycle;
- une coupe de fond contenant des hydrocarbures en C7 naphthéniques et aromatiques et des hydrocarbures en C8<sup>+</sup>,

b) on traite la coupe intermédiaire dans une unité d'isomérisation externe à la colonne de séparation afin de produire un effluent contenant des hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés;

5 c) on recycle ledit effluent dans la colonne de séparation et en tête de celle-ci comme flux de recycle à l'étape a).

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de ne mettre en œuvre qu'une seule colonne de séparation qui permet non seulement de séparer les hydrocarbures en C7 paraffiniques des hydrocarbures C7 naphéniques et aromatiques et des hydrocarbures en  
10 C8<sup>+</sup>, mais aussi de pousser la conversion des hydrocarbures paraffiniques en C7 linéaires n'ayant pas été convertis en leurs isomères grâce au recyclage de l'effluent (isomérat) de l'unité d'isomérisation dans la colonne de séparation.

Le fait d'opérer avec une unité d'isomérisation en dehors de la colonne de séparation est favorable du point de vue opératoire car les conditions de température et de pression de  
15 cette étape peuvent être contrôlées pour optimiser la conversion, limiter les réactions de caquage et choisies de façon indépendantes des conditions mises en œuvre pour dans la colonne de séparation.

De façon avantageuse, la colonne de séparation est configurée et opérée de manière à  
20 fournir une coupe intermédiaire contenant majoritairement des hydrocarbures paraffiniques en C7 linéaires et en C7 mono-branchés et une coupe de tête contenant majoritairement des hydrocarbures paraffiniques en C7 di et tri-branchés et des produits plus volatils que ces derniers. Ce mode de réalisation permet d'améliorer substantiellement l'indice d'octane de la coupe récupérée en tête de la colonne de séparation étant donné que les paraffines di et tri-  
25 branchés ont de meilleurs indices d'octane que leurs homologues mono-branchés. Au sens de l'invention, les paraffines en C7 mono-branchés regroupent le 2-méthylhexane, le 3-méthylhexane et le 3-éthylpentane. Dans le contexte de l'invention, les paraffines en C7 di et tri-branchés sont constituées par le 2,2-diméthylpentane, le 2,3- diméthylpentane, le 2,4-diméthylpentane, le 3,3-diméthylpentane et le 2,2,3-triméthylbutane.

30 L'homme du métier sait qu'une séparation dans une colonne n'est pas parfaite et par conséquent un certain chevauchement dans les points ébullition des coupes de tête et intermédiaire se produit près du point de coupe.

Selon l'invention, la coupe lourde contenant des hydrocarbures en C7 naphéniques et aromatiques et des hydrocarbures en C8<sup>+</sup> est avantageusement traitée dans une unité de reformage catalytique afin de produire des composés aromatiques. A titre d'indication, les hydrocarbures en C7 naphéniques comprennent notamment le diméthyl-cyclopentane et le méthyl-cyclohexane.

L'avantage du procédé selon l'invention tient au fait qu'en enlevant la coupe C7 paraffiniques, on réduit d'autant la quantité de composés aromatiques produits (notamment le toluène) par le reformage.

10 Selon un mode de réalisation l'effluent issu de l'unité d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation afin de séparer, respectivement en tête et en fond de la colonne de stabilisation, un coupe légère C6<sup>-</sup> et une coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiée stabilisée et ladite coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiée stabilisée est recyclée dans la colonne de séparation conformément à l'étape c).

15

La colonne de séparation est opérée par exemple dans les conditions opératoires suivantes:

- à une pression absolue au ballon de reflux comprise entre 1,1 et 2 bar (0,11 et 0,2 MPa) afin de limiter la consommation énergétique.
- avec une température en tête de la colonne qui dépend avant tout de la cible en termes d'indice de RON de la coupe de tête. Par exemple la température peut varier entre 100 et 108 °C pour une pression absolue en tête de colonne de 1,7 bar (0,17 MPa).
- avec une température en fond de la colonne qui dépend de la température d'ébullition finale de la charge traitée. Généralement elle varie entre 140 et 200 °C.

25

L'homme du métier peut aisément modifier les paramètres décrits ci-dessus en fonction de la charge traitée et des performances exigées, sans faire preuve d'inventivité.

De façon avantageuse, on traite la coupe de fond dans une unité de reformage catalytique.

30

Dans un mode de réalisation préféré, l'effluent issu de l'unité d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation afin de séparer, respectivement en tête et en fond de la colonne de stabilisation, un coupe légère en C4<sup>-</sup> et une coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7

ramifiés stabilisée et ladite coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés stabilisée est recyclée dans la colonne de séparation conformément à l'étape c).

De préférence, à l'étape b) la coupe intermédiaire est traitée dans un réacteur en présence

5 d'un catalyse d'isomérisation dans les conditions opératoires suivantes:

- à une température comprise entre 70 et 100°C, de préférence comprise entre 80 et 90°C;
- à une pression absolue comprise entre 2 et 5 MPa, de préférence comprise entre 2,5 et 3,5 MPa;
- 10 • avec une vitesse spatiale massique, exprimée comme étant le rapport du débit massique de la charge sur la masse de catalyseur comprise entre 1 et 1,6 h<sup>-1</sup>, de préférence comprise entre 1,2 et 1,4 h<sup>-1</sup>;
- avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/charge compris entre 0.1 mol/mol à 1 mol/mol.

15 La charge contenant des hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et aromatiques a généralement un intervalle de distillation mesuré selon la norme ASTM D86 qui est compris entre un point initial de 80°C et un point final de 200°C. De préférence l'intervalle de distillation est compris entre un point initial de 80°C et un point final de 185°C.

20 La charge d'hydrocarbures contient généralement :

- 20 à 75 % poids de paraffines;
- 15 à 55 % poids de naphènes;
- 5 à 30 % poids d'aromatiques.

Par exemple la fraction d'hydrocarbures en C7 qui compose la charge qui est traitée

25 contient:

- 20 à 80 % poids de C7 paraffiniques;
- 20 à 55 % poids de C7 naphéniques;
- 5 à 25 % poids de C7 aromatiques.

### 30 **Description détaillée de l'invention**

Les autres caractéristiques et avantages de l'invention vont apparaître à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence aux dessins parmi lesquels :

- la figure 1 est un premier schéma de principe du procédé selon l'invention;
  - la figure 2 est un second schéma de principe du procédé selon l'invention;
  - la figure 3 est un schéma de principe d'une unité A de traitement d'essence selon l'art antérieur;
- 5     • la figure 4 est un schéma de principe d'une unité B de traitement d'essence intégrant le procédé selon l'invention.

Les éléments semblables sont généralement désignés pas des signes de référence identiques.

10

Selon l'invention, la charge d'hydrocarbures qui est susceptible d'être traitée par le procédé est une coupe du type naphta contenant des hydrocarbures ayant entre 7 et 11 atomes de carbone par molécule. Ladite charge contient ainsi des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques et a généralement un intervalle de distillation mesuré selon la

15 norme ASTM D86 qui est compris entre un point initial de 80°C et un point final de 200°C. De préférence l'intervalle de distillation est compris entre un point initial de 80°C et un point final de 185°C.

Ladite coupe peut être obtenue par distillation directe du brut de pétrole ou également après distillation d'une essence issue d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking

20 selon la terminologie anglo-saxonne, que l'on peut traduire par craquage catalytique en lit fluidisé). La charge d'hydrocarbures contient ainsi généralement :

- 20 à 75% poids de paraffines;
- 15 à 55% poids de naphthènes;
- 5 à 30% poids d'aromatiques.

25 La coupe d'hydrocarbures en C7 qui compose la charge contient typiquement :

- 20 à 80% poids de C7 paraffiniques;
- 20 à 55% poids de C7 naphthéniques;
- 5 à 25% poids de C7 aromatiques.

30 Par exemple la charge est une coupe naphta dite "totale" qui a subi une étape de séparation afin de soustraire la fraction d'hydrocarbures en C5 et C6, cette opération étant effectuée au moyen d'un "splitter de naphta".

En référence à la figure 1, la charge d'hydrocarbures décrite ci-dessus est envoyée par la ligne 1 dans une colonne de séparation 2 (ou colonne de distillation). Conformément à l'invention, la charge d'hydrocarbures en C7 (i.e. des hydrocarbures contenant 7 atomes de carbone par molécule) à C11 (des hydrocarbures contenant 11 atomes de carbone par molécule) est fractionnée en trois coupes d'hydrocarbures. La colonne de distillation 2 est divisée selon son axe vertical en au moins:

- une section de concentration située entre la tête de la colonne et le point d'alimentation de la charge;
- une section d'épuisement située entre le point d'alimentation de la charge et le fond de la colonne.

Les sections de concentration et d'épuisement sont équipées de moyens internes de contact/échange gaz-liquide. Dans le cas de la figure 1, ces internes se présentent sous des plateaux de distillation 3 connus de l'homme du métier. Un plateau de distillation 3 peut prendre la forme d'une plaque plane métallique sur laquelle sont implantés des éléments de barbotage, de barrage et des trop-pleins ou alternativement il peut s'agir d'une plaque comportant des trous ou des fentes.

Comme indiqué sur la figure 1, une phase vapeur dont la composition est détaillée ci-après est extraite en tête de la colonne par la ligne 4 tandis qu'une phase liquide est récupérée en fond de la colonne dans la section d'épuisement par la ligne 5. Conformément à l'invention, la colonne dispose d'un soutirage latéral 6 qui permet de séparer, du produit distillant en tête la colonne, une coupe d'hydrocarbures volatils en phase liquide (ou coupe dite intermédiaire). En fonctionnement, la charge d'hydrocarbures en C7 à C11 est envoyée dans la colonne qui est configurée et opérée de sorte à séparer trois coupes d'hydrocarbures, à savoir :

- en tête de la colonne, une phase vapeur contenant essentiellement des hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiées (mono, di et tri-branchés) et des hydrocarbures plus volatils;
- en fond de la colonne, une phase liquide contenant des hydrocarbures en C7 naphthéniques (par exemple le diméthyl-cyclopentane et le méthyl-cyclohexane) et aromatique (le toluène) et les hydrocarbures en C8<sup>+</sup> (c'est-à-dire des hydrocarbures contenant entre 8 et 11 atomes de carbone par molécule);

- au niveau du soutirage latéral, une coupe intermédiaire contenant des paraffines en C7 linéaires (le n-heptane).

Une telle colonne de séparation se caractérise généralement un nombre de plateaux compris entre 60 et 140, préférentiellement compris entre 80 et 110.

Correctement mise en œuvre, la colonne permet de fournir une coupe de tête contenant au moins 90% poids de paraffines en C7 ramifiées et avec moins de 1% poids des paraffines C7 de la charge entrant dans la colonne qui sont perdues dans la coupe de fond.

10 Typiquement le taux de récupération et de conversion des paraffines C7 linéaires est supérieur à 98% poids.

Selon un mode de réalisation alternatif, la colonne est configurée et opérée dans des conditions plus sévères pour séparer :

- 15 • en tête de la colonne, une phase vapeur contenant essentiellement des hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiées di et tri-branchés (2,2-diméthylpentane, le 2,3- diméthylpentane, le 2,4-diméthylpentane, le 3,3-diméthylpentane et le 2,2,3-triméthylbutane) et des hydrocarbures plus volatils;
- en fond de la colonne, une phase liquide contenant des hydrocarbures naphthéniques en C7 (par exemple les diméthyl cyclopentane, l'éthyl-cyclopentane et le méthyl-cyclohexane) et aromatique en C7 (le toluène) et des hydrocarbures en C8<sup>+</sup> (c'est-à-dire des hydrocarbures contenant entre 8 et 11 atomes de carbone par molécule).
- 20 • au niveau du soutirage latéral, une coupe intermédiaire contenant des paraffines en C7 linéaires (n-heptane) et des paraffines en C7 ramifiées mono-branchées (2-méthylhexane, le 3-méthylhexane et le 3-éthylpentane)

En référence à la figure 1, la coupe intermédiaire qui est soutirée par la ligne 6, située à quelques plateaux en-dessous de la tête de la colonne, est envoyée dans une unité d'isomérisation 7 qui comporte au moins un réacteur équipé d'une section réactionnelle contenant du catalyseur d'isomérisation. La coupe intermédiaire liquide est ainsi mise en contact avec de l'hydrogène apporté par la ligne 8. La réaction mise en jeu permet d'isomériser les paraffines en C7 linéaires en paraffines ramifiés (mono, di et tri-branchés).

Le catalyseur d'isomérisation peut comprendre par exemple du platine déposé sur une alumine chlorée.

La réaction catalytique d'isomérisation est généralement opérée dans les conditions opératoires suivantes:

- 5 • à une température comprise entre 70 et 100°C, de préférence comprise entre 80 et 90°C;
- à une pression absolue comprise entre 2 et 5 MPa, de préférence comprise entre 2,5 et 3,5 MPa;
- 10 • avec une vitesse spatiale massique, exprimée comme étant le rapport du débit massique de la charge sur la masse de catalyseur comprise entre 1 et 1,6 h<sup>-1</sup>, de préférence comprise entre 1,2 et 1,4 h<sup>-1</sup>
- avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/charge compris entre 0,1 mol/mol à 1 mol/mol

15 Ces conditions opératoires sont choisies de manière à limiter les réactions de craquage qui forment des précurseurs de coke qui désactivent le catalyseur d'isomérisation.

L'effluent (ou isomérat) extrait de l'unité d'isomérisation 7 est entièrement recyclée dans la colonne de séparation 2, via la ligne 9 située entre la ligne 6 de soutirage latéral et le point d'injection du liquide de reflux apporté par la ligne 10.

20 Le recyclage de l'isomérat permet ainsi de renvoyer dans la colonne le n-heptane n'ayant pas été converti contenu dans l'isomérat de sorte à améliorer le rendement en isomère.

Dans la colonne de séparation 2, les paraffines ramifiées sont séparées et récupérées dans la phase gazeuse soutirée en tête de la colonne par la ligne 4. La phase gazeuse subit une étape de condensation qui implique un refroidissement au moyen d'un dispositif d'échange  
25 de chaleur et une séparation de phase liquide/vapeur avec un dispositif de séparation de phase 12 (par exemple un ballon séparateur). La phase vapeur résiduelle est évacuée du dispositif de séparation 12 par la ligne 13. La phase liquide (ou condensat) est en partie renvoyée en tête de colonne, par la ligne 10, comme liquide de reflux tandis que le reste de la phase liquide est soutirée en tant que produit par la ligne 15. La phase liquide de la ligne  
30 15 qui contient essentiellement des paraffines en C7 ramifiées est une base à haut indice d'octane pour la formulation de carburant essence. Avant d'être employé comme base essence, la phase liquide subit une étape de stabilisation (ou débunatisation) afin d'éliminer les hydrocarbures en C4 éventuellement présents dans la phase liquide.

Comme représenté sur la figure 1, la coupe de fond liquide qui contient des hydrocarbures bouillant à une température supérieure au n-heptane (c'est-à-dire des hydrocarbures en C7 naphthéniques et aromatique et des hydrocarbures en C8<sup>+</sup>) est soutirée de la colonne par la ligne 5. Une partie de la coupe de fond est envoyé par la ligne 17 dans un système de rebouillage 16 configuré pour vaporiser et recycler la coupe de fond dans la colonne de distillation 2. L'autre partie de la coupe de fond est avantageusement traitée dans une unité de reformage catalytique (non représentée) afin de produire un reformat à haut indice d'octane qui peut entrer dans la formulation de carburant essence.

10 La figure 2 représente un second mode de réalisation du procédé qui diffère de celui de la figure 1 en ce que l'effluent soutiré de l'unité d'isomérisation 7 est envoyé dans un débutaniseur 20 afin de séparer une coupe d'hydrocarbures en C4<sup>-</sup> (extraite par la ligne 21) et une coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiée stabilisée qui est recyclée en tête de la colonne de séparation 2 par l'intermédiaire de la ligne 22. La vapeur refroidie dans le condenseur 11 peut alors être totalement liquéfiée avec des température de l'ordre de 40°C et le produit extrait par la ligne 15 est alors stabilisé et peut être directement utilisé comme base de mélange pour les essences.

Le procédé selon l'invention peut être intégré en amont d'une unité de reformage catalytique conventionnelle qui traite une charge naphta en C7 à C10/C11.

20 Le procédé selon l'invention présente aussi l'avantage d'utiliser une colonne de séparation déjà disponible sur le site de la raffinerie lorsque cette dernière dispose déjà d'une unité d'isomérisation de la coupe C7, par exemple une unité "Isomalk-4" de GTC Technology, qui comprend une colonne de séparation désignée par le terme "déheptaniseur", permettant de séparer les paraffines en C7 de la coupe C7<sup>+</sup> qui est habituellement envoyée au reforming lorsque les essences sont produites sans isomérisation de la coupe C7.

### Exemple

Dans l'exemple ci-dessous, on compare le fonctionnement de deux unités de traitement A (comparatif) et B (qui comprend une unité d'isomérisation C7 selon l'invention) d'une coupe naphta en C5 à C11 qui comprend une unité d'isomérisation C5/C6, une unité d'isomérisation C7 et une unité de reformage catalytique. Les unités A et B sont représentées respectivement dans les figures 3 et 4.

Les unités de traitement A et B sont opérées afin de produire une essence dont l'indice RON est de 95.

Le tableau 1 donne la composition de la coupe naphta traitée:

	Composition
Paraffines	87% poids
Naphtènes	7% poids
Aromatiques	6% poids
C4	0,4% poids
C5	12,4% poids
C6	20,2% poids
C7	21,2% poids
C8	20,8% poids
C9	16,3% poids
C10+	8,7% poids

Tableau 1

5 Le débit de charge traitée par les unités A et B est fixé à 200 tonnes/heure.

Plus précisément, l'unité A est opérée de la manière suivante:

La charge naphta (C5 – C11) est envoyée par la ligne 30 dans une première colonne de  
 10 séparation 31 (ou splitter selon la terminologie anglo-saxonne) afin de séparer en tête de la  
 colonne une coupe d'hydrocarbures C5/C6 et en fond une coupe d'hydrocarbures C7<sup>+</sup>.

La coupe d'hydrocarbures C5/C6 est envoyée par la ligne 32 dans une unité d'isomérisation  
 qui comprend un réacteur 33 mettant en œuvre du catalyseur ATIS-2L de la société AXENS.  
 Le réacteur est opéré à 3 MPa, à 110 °C avec une vitesse spatiale massique de 1.3 h<sup>-1</sup> et un  
 rapport molaire H<sub>2</sub>/charge de 0,2 mol/mol. L'effluent extrait du réacteur d'isomérisation 33 est  
 15 "débutanisé" dans un débutaniseur 34 d'où l'on extrait par la ligne 35 un isomérat C5/C6  
 stabilisé. L'isomérat C5/C6 stabilisé est traité dans une colonne de séparation 36 (ou  
 déhexaniseur) qui permet de récupérer en tête par la ligne 37 une isomérat en C5, en fond  
 par la ligne 38 un isomérat en C6 et une coupe latérale contenant essentiellement de  
 l'hexane non isomérisé qui est recyclé dans le réacteur 33 via la ligne 39. Le taux de recycle  
 20 est fixé dans ce cas à 100%. Les produits de tête et de fond de la colonne de séparation 36  
 sont mélangés pour former l'isomérat C5/C6 qui est ensuite stocké.

La coupe d'hydrocarbures C7<sup>+</sup> soutirée en fond de la colonne 31 par la ligne 40 subit un fractionnement dans une colonne 41 configurée pour séparer en tête une coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 et en fond une coupe d'hydrocarbures en C8<sup>+</sup>.

Comme indiqué à la figure 3, la coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 est envoyée par la ligne 42 dans l'unité d'isomérisation C7 mettant en œuvre un réacteur 43 chargé en catalyseur ATIS-2L de la société AXENS. Le réacteur d'isomérisation C7 est opéré dans les conditions suivantes: 3 MPa, à 90°C avec une vitesse spatiale massique de 1,2 h<sup>-1</sup> et un rapport molaire H<sub>2</sub>/charge de 0,2 mol/mol. L'effluent extrait du réacteur d'isomérisation 43 est "débutanisé" dans un débutaniseur 44 qui permet d'extraire par la ligne 45 un isomérat C7 stabilisé. L'isomérat C7 stabilisé est traité dans une colonne de séparation 46 (ou déheptaniseur) qui permet de récupérer en tête par la ligne 47 un isomérat léger en C7, en fond par la ligne 48 un isomérat lourd en C7 et une coupe latérale contenant essentiellement du n-heptane non isomérisé qui est recyclé dans le réacteur 43 via la ligne 49. Le taux de recycle nécessaire dans ce cas est de 500% (soit un réacteur 32 capable de traiter six fois le débit de charge fraîche).

Quant à la coupe d'hydrocarbures évacuée en fond de la colonne 41 par la ligne 50, elle est traitée par reformage catalytique dans une unité 51 de reformage catalytique. Dans l'exemple l'unité 51 mise en œuvre est une unité dite "à régénération continue" (ou CCR pour Continuous Catalyst Regeneration selon la terminologie anglo-saxonne) comprenant quatre réacteurs en série utilisant un catalyseur comprenant du platine et du chlore avec un support alumine. L'unité de reformage catalytique est conduite dans les conditions suivantes:

- T° entrée des réacteurs : 520°C
- Pression moyenne absolue en entrée des 4 réacteurs : 0.5 MPa
- une vitesse spatiale massique: 2,1h<sup>-1</sup>

Il est à noter que le rapport (débit massique de charge / masse de catalyseur) est la variable d'ajustement permettant d'atteindre un RON égal à 95 au niveau du mélange des 3 produits générés par l'unité (isomérat C5/C6 + isomérat C7 + reformat)

L'unité B se distingue de l'unité A par le fait que la coupe C7<sup>+</sup> soutirée en fond de la première colonne de séparation 31 est envoyée par la ligne 40 dans une unité d'isomérisation selon l'invention qui est représenté à la figure 2.

Comme indiqué sur la figure 4, la coupe C7<sup>+</sup> est fractionnée en trois coupes d'hydrocarbures. Ainsi en tête de la colonne on soutire un isomérat contenant des hydrocarbures C7 di et tri-

branchés, en fond de la colonne une coupe comprenant des hydrocarbures en C7 naphthéniques et aromatiques et des hydrocarbures en C8<sup>+</sup> et une coupe intermédiaire regroupant les hydrocarbures paraffiniques en C7 linéaires et mono-branchés

Dans l'exemple la pression en tête de la colonne 2 est réglée à 0,17 MPa absolu, Les conditions opératoires du réacteur d'isomérisation de la coupe C7 sont identiques au cas A. Le débit soutiré dans la colonne est égal à 6 fois le débit de paraffines en C7 présente dans la coupe C7<sup>+</sup> entrant dans la colonne de recycle.

La coupe de fond de la colonne 2 qui contient des hydrocarbures C8<sup>+</sup> mais également du toluène et la majeure partie des naphthènes à 7 atomes de carbone est envoyée au reforming dont les conditions opératoires sont les suivantes :

- température entrée des réacteurs : 520°C
- pression moyenne absolue en entrée des 4 réacteurs : 0.5 MPa
- une vitesse spatiale massique : 2,9 h<sup>-1</sup>.

Il est à noter que la vitesse spatiale massique est la variable d'ajustement permettant d'atteindre un RON égal à 95 au niveau du mélange des 3 produits générés par l'unité (isomérat C5/C6 + isomérat C7 + reformat).

Notons que pour les deux exemples, les unités d'isomérisation des C7 ont été réglées de manière à assurer dans le réacteur d'isomérisation :

- la présence de moins de 0,5% poids de toluène car l'exothermie générée par l'hydrogénation de ce composé favorise le craquage
- la présence de moins de 25% poids de naphthènes dont la présence pénalise la conversion des paraffines.

Les performances des unités A et B sont présentées dans le tableaux ci-dessous :

			Unité A (Schéma de référence)	Unité B (selon l'invention)
Unité isomérisation coupe C7				
	Teneur en aromatiques de la charge entrant dans le réacteur	[% poids]	0.5%	0.4%
	Teneur en naphènes de la charge entrant dans le réacteur	[% poids]	9%	22%
	RON isomérat C7	[-]	80.8	84.5
Pool essence	RON mélange	[-]	95.0	95.0
	Débit	[standard m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ]	250.9	252.5
		[kg/h]	187575	188479
	Rendement	[% vol]	89.6%	90.2%
		[% poids]	93.8%	94.2%
	Teneur en aromatiques	[%vol]	38.2%	38.0%
Consommation énergétique propre à l'unité d'isomérisation des C7	Colonne déheptaniseur (référence 41 Fig. 3)	[MW]	32.0	
	Colonne de recycle (référence 46 Fig. 3, référence 2 Fig. 4)	[MW]	38.6	46.5
	Colonne de stabilisation (référence 44 Fig. 3, référence 20 Fig. 4)	[MW]	12.0	12.0
	Total	[MW]	82.6	58.5

Comme nous pouvons le constater, la présente invention permet d'améliorer sensiblement la rendement de conversion de la charge (gain de 0,4% pds et 0,6% vol) tout en réduisant légèrement la teneur en aromatiques dans le pool essence (gain de 0,2% vol). L'effet le plus significatif porte sur la consommation énergétique propre à la partie isomérisation de la coupe C7 qui est réduite de près de 30%.

### REVENDEICATIONS

1) Procédé de production de bases essence à partir d'une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques ayant entre 7 et 11 atomes de carbone par molécule, incluant les étapes suivantes:

5 a) on envoie la charge d'hydrocarbures et un flux de recycle dans une colonne de séparation configurée pour séparer au moins trois coupes :

- une coupe de tête contenant des hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés;
- une coupe intermédiaire contenant majoritairement des hydrocarbures paraffiniques en C7 linéaires qui est soutirée à un niveau de la colonne située au-dessus du point  
10 d'injection de la charge et en-dessous du point d'injection du flux de recycle;
- une coupe de fond contenant des hydrocarbures en C7 naphthéniques et aromatiques et des hydrocarbures en C8<sup>+</sup>.

b) on traite la coupe intermédiaire dans une unité d'isomérisation externe à la colonne de séparation afin de produire un effluent contenant des hydrocarbures paraffiniques en C7  
15 ramifiés;

c) on recycle ledit effluent dans la colonne de séparation et en tête de celle-ci comme flux de recycle à l'étape a).

2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la colonne de séparation est configurée  
20 de manière à fournir une coupe intermédiaire contenant majoritairement des hydrocarbures paraffiniques en C7 linéaires et en C7 mono-branchés et une coupe de tête contenant majoritairement des hydrocarbures paraffiniques en C7 di et tri-branchés.

3) Procédé selon la revendication 1, dans lequel on traite la coupe de fond dans une  
25 unité de reformage catalytique.

4) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'effluent issu de l'unité d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation afin de séparer, respectivement en tête et en fond de la colonne de stabilisation, un coupe légère en C4<sup>-</sup> et  
30 une coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés stabilisée et ladite coupe d'hydrocarbures paraffiniques en C7 ramifiés stabilisée étant recyclée dans la colonne de séparation conformément à l'étape c).

5) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape b) la coupe intermédiaire est traitée dans un réacteur d'isomérisation dans les conditions opératoires suivantes:

- 5
- à une température comprise entre 70 et 100 °C;
  - à une pression absolue comprise entre 2 et 5 MPa;
  - avec une vitesse spatiale massique, exprimée comme étant le rapport du débit massique de la charge sur la masse de catalyseur comprise entre 1 et 1,6 h<sup>-1</sup>;
  - avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/charge compris entre 0.1 mol/mol à 1 mol/mol.

10

6) Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'étape b) est opérée:

- à une température comprise entre 80 et 90 °C;
  - à une pression absolue comprise entre 2.5 et 3.5 MPa;
  - avec une vitesse spatiale massique, exprimée comme étant le rapport du débit massique de la charge sur la masse de catalyseur comprise entre 1,2 et 1,4 h<sup>-1</sup>.
- 15

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la charge contenant des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques a un intervalle de distillation mesuré selon la norme ASTM D86. qui est compris entre un point initial de 80 °C et un point final de 200 °C, et de préférence comprise entre 80 et 185 °C.

20

8) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge d'hydrocarbures traitée contient:

- 20 à 75 % poids de paraffines;
  - 15 à 55 % poids de naphthènes;
  - 5 à 30 % poids d'aromatiques.
- 25

9) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la fraction d'hydrocarbures en C7 qui compose la charge d'hydrocarbures traitée contient:

- 20 à 80 % poids de C7 paraffiniques;
  - 20 à 55 % poids de C7 naphthéniques;
  - 5 à 25 % poids de C7 aromatiques.
- 30

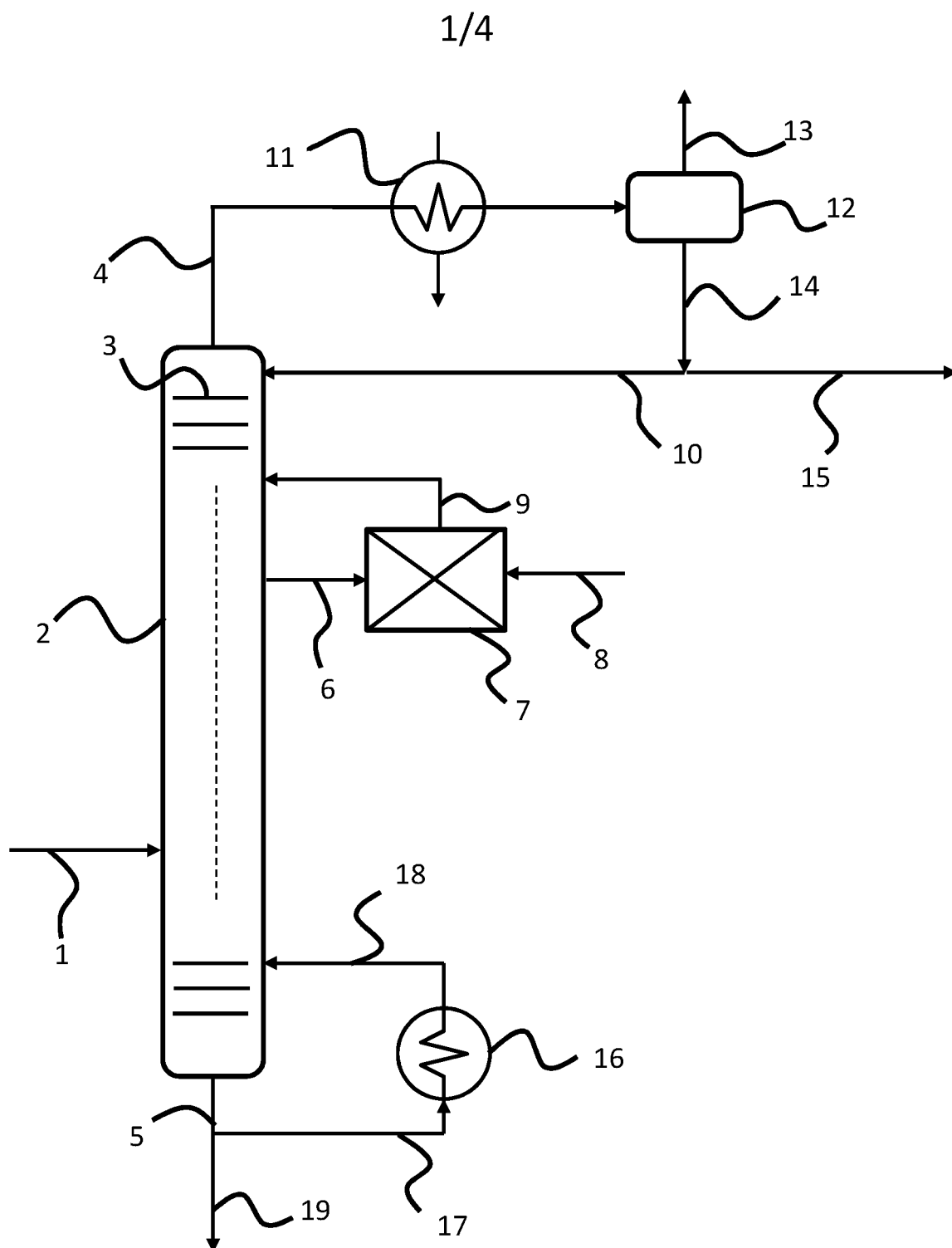


Fig. 1

2/4

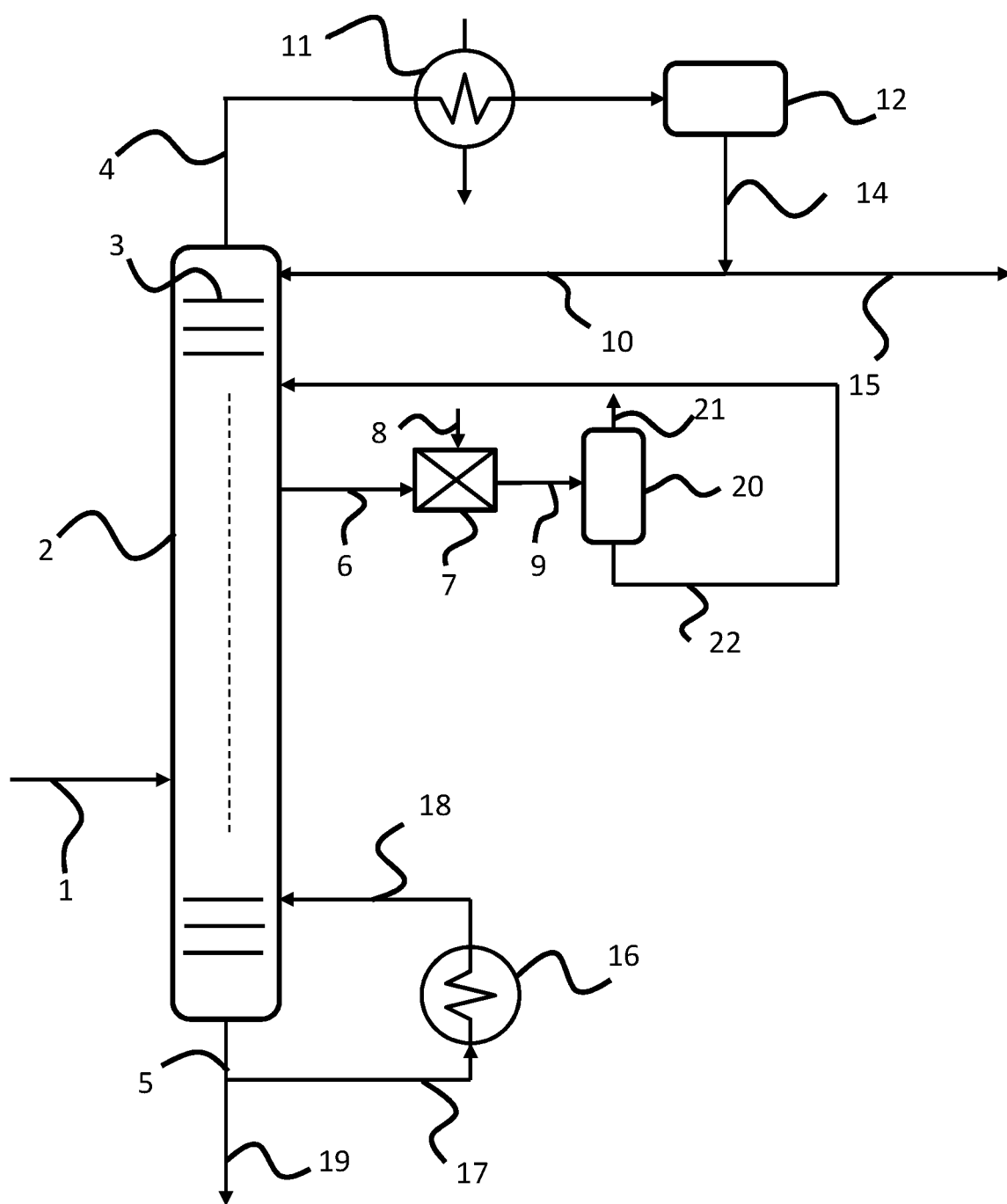


Fig. 2

3/4

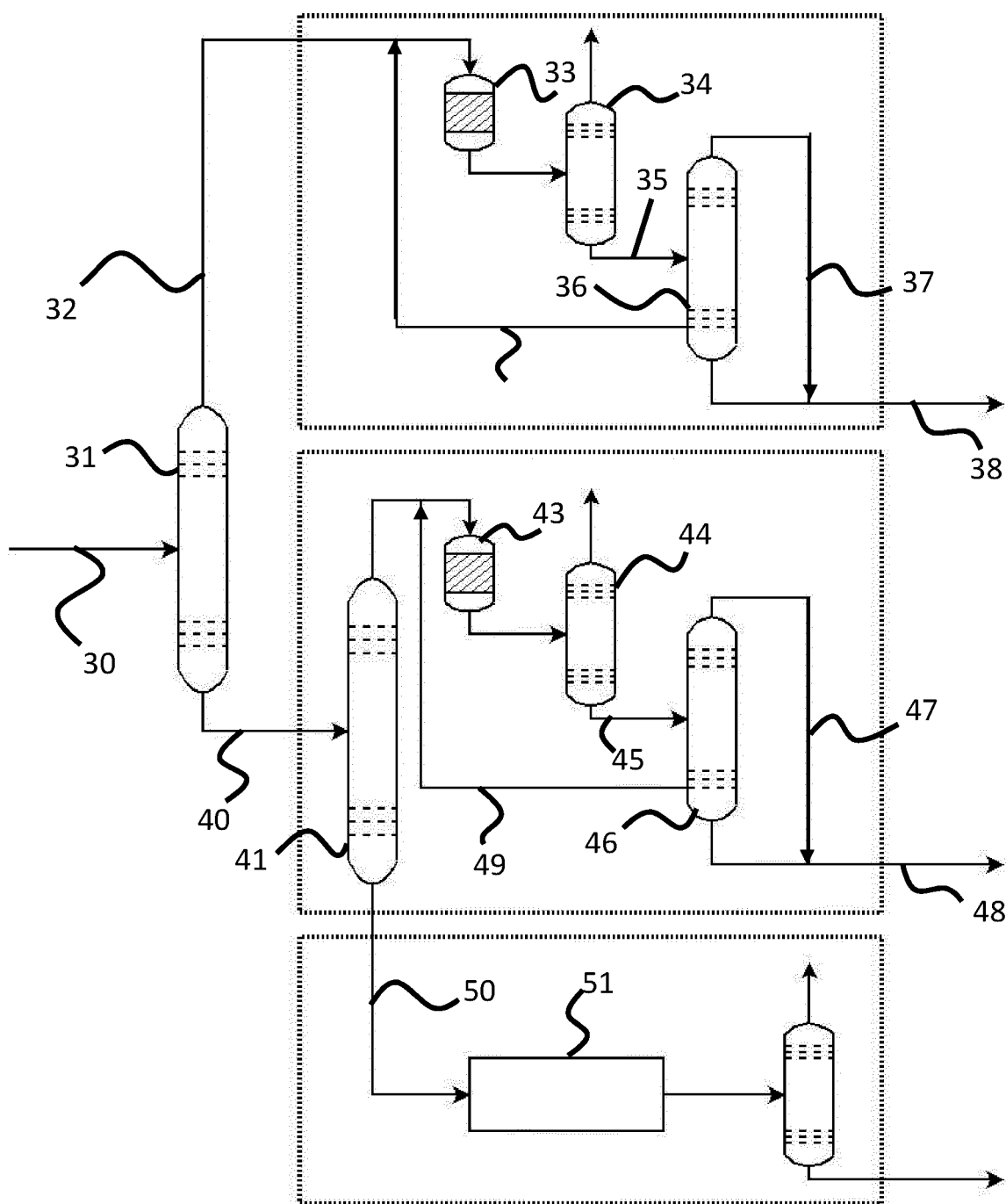


Fig. 3

4/4

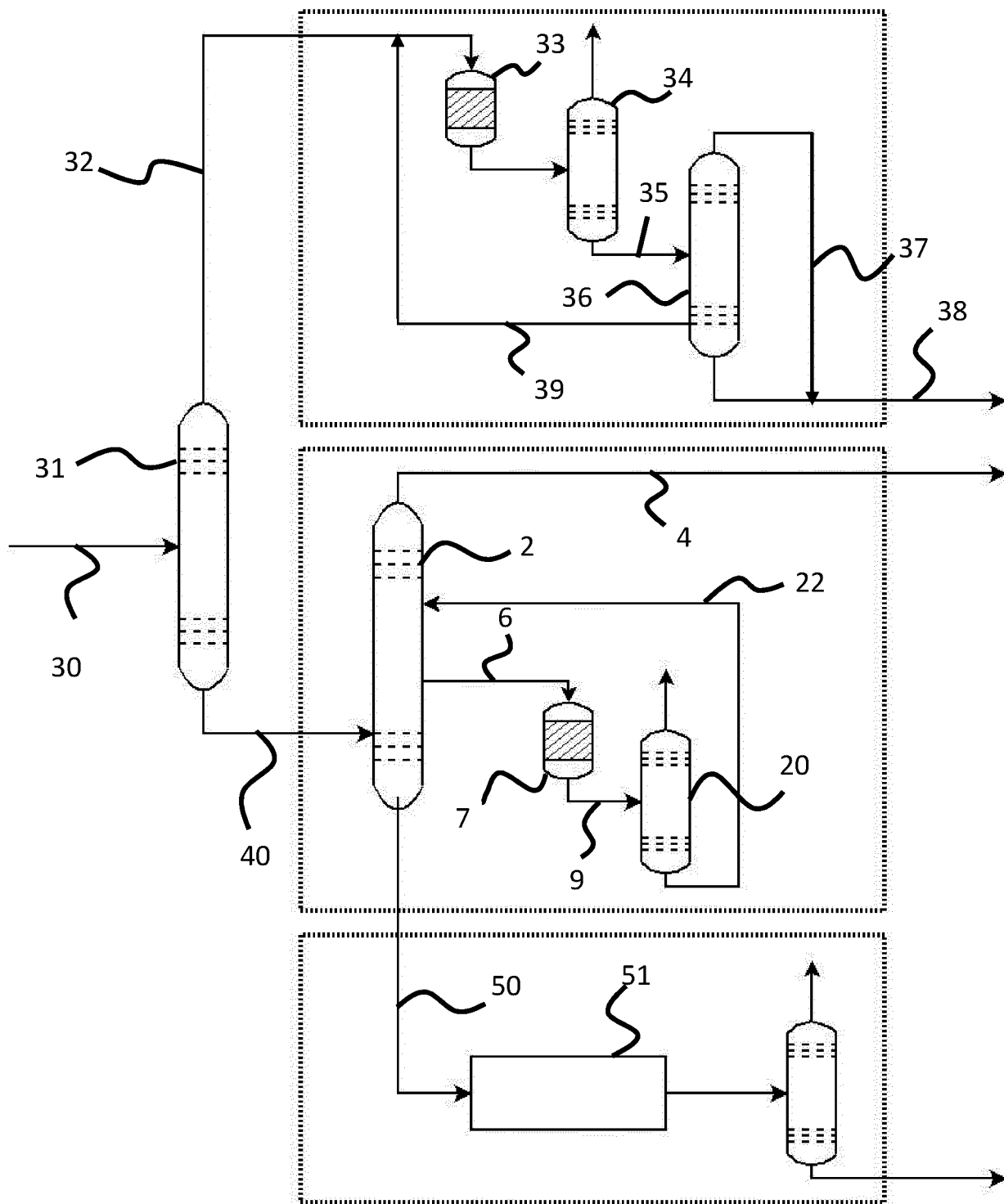


Fig. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 808726  
FR 1553172

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 640 436 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 mars 2006 (2006-03-29) * figure 1 * * revendications 1, 2 * * page 4, alinéa 0030 * * page 5, alinéa 0037-0038 * * page 6, alinéa 0063-0065 * * pages 7-10; exemple 1 * -----	1-9	C07C5/27 C10G35/04
X	US 2006/106266 A1 (BROUTIN PAUL [FR] ET AL) 18 mai 2006 (2006-05-18) * revendications 4, 6 * * page 4, alinéa 0083-0087 * * page 5, alinéa 0121 - alinéa 0123 * * page 7, alinéas 0162,0166 * * page 8, alinéa 0183 * * figures 2, 3 * -----	1-6	
A,D	US 2 443 607 A (EVERING BERNARD L) 22 juin 1948 (1948-06-22) * revendication 1 * * page 4, ligne 36 - ligne 64 * * figure 1 * -----	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C07C C10G
A	WO 2007/059873 A1 (TOPSOE HALDOR AS [DK]; BP OIL INTERNAT [GB]; HOMMELTOFT SVEN IVAR [DK]) 31 mai 2007 (2007-05-31) * revendication 1 * * page 5, lignes 11-21 * -----	1-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 février 2016		Guazzelli, Giuditta	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		.....	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1553172 FA 808726**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-02-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1640436	A1	29-03-2006	DE 602005002597 T2	31-01-2008
			EP 1640436 A1	29-03-2006
			FR 2875507 A1	24-03-2006
			US 2006065576 A1	30-03-2006
-----				
US 2006106266	A1	18-05-2006	DE 602005002709 T2	24-01-2008
			EP 1640435 A1	29-03-2006
			FR 2875508 A1	24-03-2006
			US 2006106266 A1	18-05-2006
-----				
US 2443607	A	22-06-1948	AUCUN	
-----				
WO 2007059873	A1	31-05-2007	CA 2630499 A1	31-05-2007
			CN 101313054 A	26-11-2008
			EP 1954786 A1	13-08-2008
			JP 2009516659 A	23-04-2009
			US 2010145128 A1	10-06-2010
			WO 2007059873 A1	31-05-2007
-----				