



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 640 436 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
29.03.2006 Bulletin 2006/13

(51) Int Cl.:
C10G 67/06 (2006.01) C10G 25/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05291856.2**

(22) Date de dépôt: **07.09.2005**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(72) Inventeurs:
• **Broutin, Paul**
69630 Chaponost (FR)
• **Casanave, Dominique**
69360 St. Symphorien D'Ozon (FR)
• **Joly, Jean-Francois**
69006 Lyon (FR)
• **Jolimaitre, Elsa**
69001 Lyon (FR)

(30) Priorité: **22.09.2004 FR 0409998**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil Malmaison Cédex (FR)

(54) **Procédé d'isomérisation d'une coupe C7 avec coproduction d'une coupe cycliques riche en méthylcyclohexane**

(57) Procédé de production d'un isomérat de RON au moins égal à 80 et contenant moins de 1% pds d'aro-

matiques et d'une coupe contenant majoritairement du méthylcyclohexane (MCH) et éventuellement du toluène, à partir d'une coupe à 7 atomes de carbone.

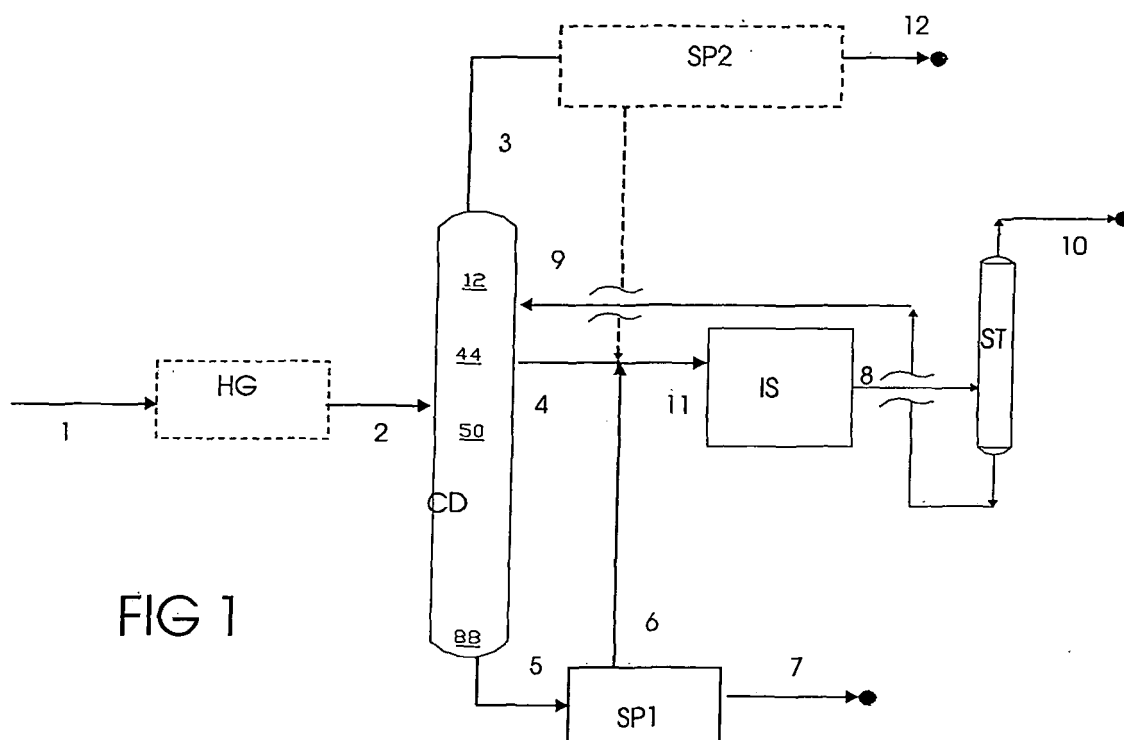


FIG 1

EP 1 640 436 A1

Description

Domaine de l'invention :

[0001] La suppression des alkyles de plomb dans les essences automobiles et plus récemment la limitation des teneurs en composés aromatiques dans les essences (35% en 2005 contre 42 % actuellement) a généré un développement des procédés de production de paraffines ramifiées qui ont un bien meilleur indice d'octane que les paraffines linéaires, et en particulier du procédé d'isomérisation des paraffines normales en paraffines ramifiées.

[0002] Ce procédé revêt actuellement une importance croissante dans l'industrie pétrolière.

[0003] Les schémas actuels de valorisation du naphta (coupe C₅-C₁₀) issu de la distillation atmosphérique du pétrole comprennent le plus souvent un fractionnement produisant :

- un naphta léger (coupe C₅-C₆) qui est envoyé à l'isomérisation,
- un naphta lourd (coupe C₇-C₁₀) qui est envoyé au reformage catalytique.

[0004] Le produit de l'isomérisation (ou isomérat) est exempt de composés aromatiques contrairement au réformat qui en contient en général une quantité importante du fait des réactions de déshydrocyclisation des paraffines et de déshydrogénation des naphènes.

[0005] Isomérat et réformat sont habituellement envoyés au pool essence dans lequel peuvent intervenir également d'autres bases telles que l'essence issue du craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), ou des additifs tel que le méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE).

[0006] Les aromatiques présentent de hauts indices d'octane propices à leur utilisation dans les moteurs à allumage commandé, mais pour des raisons environnementales, leur teneur totale dans les essences se trouvent de plus en plus limitée.

[0007] La spécification européenne prévoit dès 2005 de réduire à un maximum de 35 % en volume la teneur totale en aromatiques dans les supercarburants, alors qu'actuellement ladite teneur est de l'ordre de 42 % volume.

[0008] Ainsi, il est impératif de développer de nouveaux procédés permettant de synthétiser de nouvelles bases exemptes d'aromatiques mais présentant de forts indices d'octane.

[0009] La présente invention concerne plus particulièrement l'isomérisation de la fraction riche en C₇ issue du naphta de distillation atmosphérique

[0010] Le tableau 1 ci-dessous donne l'indice d'octane recherche (RON) et les points d'ébullition des principaux composés hydrocarbonés présents dans la coupe C7 issue du naphta de distillation atmosphérique:

Tableau 1

	RON	teb (°C)
triméthyl 2-2-3 butane	112,1	80,8
diméthyl 2-2 pentane	92,8	79,2
diméthyl 2-4 pentane	83,1	80,5
diméthyl 3-3 pentane	80,8	86
diméthyl 2-3 pentane	91,1	89,7
méthyl-2 hexane	42,4	90
méthyl-3 hexane	52	91,9
éthyl-3 pentane	65	93,4
n-heptane	0	98,4
diméthyl-1,1 cyclopentane	92,3	87,8
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	79,2	90,8
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	80,6	91,7
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	80,6	91,8
méthyl-cyclohexane	74,8	100,9
éthyl-cyclopentane	67,2	103,4

Suite de tableau

	RON	teb (°C)
toluène	120	110,7

5

[0011] La considération des indices d'octane des différents isomères C₇ montre que les isomères du normal-heptane (n-C₇) présentant plusieurs ramifications, c'est à dire les di et tribranchés possèdent un indice d'octane suffisamment élevé (de 80 à 110) pour pouvoir être envoyés directement dans le pool essence.

10 **[0012]** Par contre, les isomères ne présentant qu'une seule ramification ou monobranchés, présentent des indices d'octane insuffisants (42 pour le méthyl-2 hexane ; 52 pour le méthyl-3 hexane) pour être mélangés au pool essence.

[0013] Ces composés doivent donc être le plus possible transformés en paraffines di ou tribranchées dans le procédé d'isomérisation.

15 **[0014]** Concernant le normal-heptane, la problématique est plus marquée encore. Son indice d'octane étant nul, il doit impérativement être converti à extinction dans le procédé d'isomérisation.

[0015] On pourra tolérer jusqu'à 1 % pds de nC₇ dans l'isomérat et si possible moins de 0,5 % pds.

[0016] Par ailleurs, le toluène présent dans la charge fraîche peut être totalement hydrogéné en méthyl-cyclohexane (MCH), soit dans une unité d'hydrogénation spécifique, soit dans l'unité d'isomérisation des paraffines.

20 **[0017]** Or, le méthyl-cyclohexane présent dans la charge en quantité importante est très peu affecté par l'isomérisation, les catalyseurs d'isomérisation ne favorisant pas l'ouverture des cycles naphténiques dans leurs conditions habituelles de mise en oeuvre.

[0018] Or, l'isomérat C₇ obtenu peut contenir jusqu'à 30 % pds de méthyl-cyclohexane, composé dont le RON est inférieur à 75, ce qui grève notablement le RON de l'isomérat C₇ obtenu.

25 **[0019]** Il est donc intéressant de séparer le méthylcyclohexane (MCH) de la charge paraffinique en C₇ devant alimenter l'isomérisation.

[0020] Le MCH peut ensuite être utilisé soit comme solvant, soit éventuellement être réintroduit dans le pool essence dans les limites autorisées par son RON relativement faible.

30 **[0021]** Le problème que cherche à résoudre la présente invention est donc celui de la production de bases d'essence à partir d'une coupe en C₇ qui répondent à un indice d'octane recherche (RON) d'au moins 80, avec une teneur en composés aromatiques limitée, ce qui permet d'anticiper la nouvelle réglementation sur les spécifications du pool essence.

[0022] La solution proposée dans la présente invention consiste en un procédé de traitement d'une coupe C₇, généralement issue d'une distillation atmosphérique, de manière à obtenir deux coupes:

- 35
- une première coupe contenant majoritairement des paraffines qui est envoyée dans une unité d'isomérisation, et
 - une deuxième coupe contenant majoritairement du méthylcyclohexane (MCH), qui pourra selon les besoins, être valorisée comme solvant ou éventuellement réintroduite au moins en partie dans le pool essence , tout en respectant la spécification sur le RON.

40 Examen de l'art antérieur :

[0023] Il existe relativement peu de brevets concernant la valorisation de la coupe C₇ par isomérisation, la plupart d'entre eux concernant le traitement par isomérisation de coupes C₅-C₆.

[0024] De plus, aucun de ces procédés ne permet la production simultanée d'une coupe riche en molécules cycliques telle que le méthylcyclohexane.

45 **[0025]** le brevet US 6,069 289 décrit un procédé de séparation de paraffines multibranchées, éventuellement couplé à une isomérisation, mais la charge traitée ne contient pas de composés naphténiques et aromatiques.

[0026] Le brevet US 6, 338 791 décrit un procédé de séparation couplé à un réacteur d'isomérisation.

50 **[0027]** Le procédé de séparation permet de produire une coupe riche en paraffines multibranchées et éventuellement en composés cycliques saturés ou insaturés. Ce procédé ne permet donc de produire qu'une seule coupe car les naphtènes et aromatiques de la charge ne sont pas séparés des paraffines, et sont donc injectés dans le réacteur d'isomérisation.

[0028] D'autres références sur des points particuliers seront données dans la description détaillée de l'invention.

55 Présentation sommaire de l'invention :

[0029] La présente invention doit être replacée dans le contexte plus général du traitement de la coupe naphta issue de la distillation atmosphérique du brut.

[0030] La coupe naphta est généralement séparée en 3 fractions dans une colonne à distiller:

1) une fraction de tête comportant essentiellement les composés à 5 et 6 atomes de carbone qui est envoyée dans une isomérisation spécifique dont les conditions opératoires et le catalyseur peuvent être différents de ceux utilisés pour l'isomérisation de la coupe C₇.

2) une fraction à 7 atomes de carbone qui fait l'objet du traitement décrit dans la présente invention et qui aboutit à un effluent à 7 atomes de carbone contenant au moins 70 % poids de paraffines di et tribranchées, et dont le nombre d'octane est compris entre 80 et 87.

3) une fraction de fond contenant essentiellement les composés à 8 atomes de carbone et plus qui est envoyée dans une unité de reformage catalytique.

La présente invention porte sur le traitement de la fraction à 7 atomes de carbone issue du fractionnement précédent, mais étant donné les performances de la colonne de fractionnement du naphta, on pourra trouver dans la dite coupe C₇ jusqu'à 10 % de composés plus légers à 6 atomes de carbone ou moins, et jusqu'à 10 % de composés plus lourds à 8 atomes de carbone et plus.

La présente invention tient compte de ces composés adjacents à la coupe C₇ proprement dite que l'on continuera à appeler par simplification "coupe C₇".

La présente invention concerne un procédé de production de paraffines multi-branchées à 7 atomes de carbone, permettant d'obtenir un isoméat ayant un indice d'octane au moins égal à 80 avec une teneur en composés aromatiques inférieure à 1% poids, et préférentiellement inférieure à 0,5 % poids, à partir d'une charge comprenant en majeure partie des hydrocarbures à 7 atomes de carbone appartenant aux familles des paraffines, des naphènes et des aromatiques.

Dans la suite de la description, on utilisera l'abréviation coupe C₇ pour désigner une charge comprenant une majeure partie d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, c'est à dire au moins 60 % en poids, cette coupe C₇ étant généralement issue d'un naphta de première distillation, et ayant une composition chimique qui varie avec l'origine de la coupe naphta.

L'invention s'applique à une coupe C₇ issue d'un naphta de distillation atmosphérique, mais plus généralement elle s'applique à une coupe C₇ ayant des proportions quelconques en paraffines, naphènes et aromatiques. On entend par proportions quelconques, tout jeu de proportion dans lequel les familles paraffines, naphènes et aromatiques sont présentes à raison d' au moins 1 % poids.

Un des objectifs du procédé objet de la présente invention est de transformer cette coupe C₇ en une coupe contenant majoritairement des paraffines en C₇ multi-branchées, c'est à dire présentant un degré de branchement supérieur ou égal à deux.

Un second objectif de la présente invention est de coproduire une coupe riche en molécules cycliques, naphéniques et éventuellement aromatiques.

L'invention consiste donc en un procédé de production d'un isoméat de RON au moins égal à 80 et de coproduction d'une coupe naphénique constituée majoritairement de méthylcyclohexane et éventuellement de toluène, à partir d'une coupe C₇ d'hydrocarbures, contenant des paraffines, des naphènes et des aromatiques en proportion quelconque, le dit procédé faisant appel à au moins une colonne de distillation permettant de séparer la charge en un flux de tête, un flux de fond et un flux latéral, une unité d'isomérisation, et au moins une unité de séparation des normales paraffines et des molécules cycliques, notamment le méthylcyclohexane, caractérisé en ce que la teneur en aromatiques de l'isoméat est inférieure à 1 % poids et préférentiellement inférieure à 0,5 % poids.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la charge fraîche est introduite dans une colonne de distillation dont on extrait a) un flux de tête qui fournit l'isoméat produit, b) un flux latéral qui alimente en mélange une des unités d'isomérisation et c) un flux de fond qui est introduit dans une unité de séparation des normales paraffines d'une part, et des molécules cycliques d'autre part, notamment le méthylcyclohexane, les normales paraffines étant introduites en mélange avec le flux latéral dans au moins une unité d'isomérisation, et la coupe naphénique étant produite avec un niveau de pureté au moins égal à 90% masse.

L'effluent de l'isomérisation après stabilisation est renvoyé à la colonne de distillation à un niveau (typiquement sur un plateau) situé au-dessus du niveau (plateau) de soutirage latéral.

Le fait de recycler les normales paraffines contenues dans l'effluent de l'isomérisation (IS) après passage dans une colonne de stabilisation (ST), vers la colonne de distillation (CD) de manière à minimiser leur teneur dans le flux de tête de la dite colonne. Compte tenu des points d'ébullition légèrement plus élevés des normales paraffines et des mono branchées, celles ci auront tendance à redescendre dans la colonne , tandis que les di et tribranchées de point d'ébullition légèrement plus faibles sortiront majoritairement en tête.

Dans une variante de l'invention, le flux de tête de la colonne de distillation peut être envoyé dans une unité de séparation des paraffines normales et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, les paraffines normales et mono branchées étant réintroduites dans l'unité d'isomérisation, et les paraffines di et tri branchées constituant l'isoméat.

Dans une autre variante de l'invention, la charge fraîche peut être introduite en amont de la colonne à distiller dans une unité d'hydrogénation du toluène qui permet de transformer ce dernier en méthylcyclohexane, l'effluent de la dite unité d'hydrogénation étant introduit comme charge de la colonne de distillation.

La colonne de distillation peut être du type colonne à paroi interne.

5 Dans certains cas, l'unité de séparation des paraffines normales d'une part, et des molécules cycliques d'autre part, pourra être réalisée par un procédé d'adsorption.

Dans d'autres cas, l'unité de séparation des paraffines normales d'une part, et des molécules cycliques d'autre part, pourra être réalisée par un procédé membranaire.

10 Description sommaire de la figure:

[0031] La figure 1 représente le schéma de procédé selon l'invention dans sa variante préférée comportant en amont de la colonne de distillation une unité d'hydrogénation du toluène, et sur le flux de tête issu de la colonne de distillation une unité de séparation des paraffines mono et di- branchées.

15 **[0032]** L'unité d'hydrogénation du toluène et l'unité de séparation des paraffines mono et di branchées sur le flux de tête sont facultatives et sont indiquées en pointillé sur la figure 1.

Description détaillée de l'invention :

20 **[0033]** La description détaillée de l'invention sera mieux comprise en suivant le schéma de procédé de la figure 1.

[0034] La charge utilisée pour illustrer l'invention est une coupe C7 issue d'un naphta de distillation atmosphérique. Elle a la composition chimique donnée ci dessous :

- normal-heptane de 20 à 40 % poids,
- 25 - méthyl-2 hexane de 5 à 15 % poids,
- méthyl-3 hexane de 10 à 20% poids,
- méthyl-cyclohexane de 5 à 30 % poids,
- toluène de 0 à 15 % poids.

30 **[0035]** Dans la configuration de base de l'invention, la charge fraîche(1) est introduite dans une colonne de distillation (CD) dont on extrait a) un flux de tête (3) qui donne l'isomérat produit, b) un flux latéral (4) qui alimente en mélange une des unités d'isomérisation (IS) et c) un flux de fond (5) qui est introduit dans une unité de séparation (SP1) des normales paraffines d'une part, et des molécules cycliques d'autre part, notamment le méthylcyclohexane.

35 **[0036]** Le flux (7) représentant l'effluent de l'unité de séparation (SP1) est constituée d'au moins 90% masse de molécules cycliques saturées ou non.

[0037] Le flux (6) constitué d'une majorité de normales paraffines est réintroduit en mélange avec le flux latéral (4) pour constituer le flux (11) à l'entrée de l'unité d'isomérisation (IS)..

40 **[0038]** L'effluent(8) de l'unité d'isomérisation (IS) est envoyé dans une colonne de stabilisation (ST), de laquelle on sort en fond un flux (9) qui est renvoyé à la colonne de distillation (CD) Ce flux (9) est réintroduit dans la colonne (CD) sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral de manière à créer un épuisement des normales paraffines dont la teneur dans le flux de tête (3) de la colonne (CD) sera généralement inférieure à 1 % poids et préférentiellement inférieur à 0,5% poids.

[0039] Le flux (10) sortant en tête de la colonne de stabilisation constitue une fraction gazeuse qui est envoyé au pool combustible de la raffinerie.

45 **[0040]** Le flux de tête(3) de la colonne de distillation (CD) constitue l'isomérat.

[0041] Dans le but de maximiser la teneur en di et tri branchées dans l'isomérat, et selon une variante de l'invention, le flux de tête (3) de la colonne de distillation (CD) peut être envoyé dans une unité de séparation (SP2) des paraffines normales et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, les paraffines normales et mono branchées étant réintroduites dans l'unité d'isomérisation (IS). Dans cette variante l'isomérat est constitué par le flux (12).

[0042] Selon une autre variante de l'invention, la charge fraîche(1) pourra être introduite en amont de la colonne à distiller (CD) dans une unité d'hydrogénation du toluène (HG) qui permet de transformer ce dernier en méthylcyclohexane. L'effluent de cette unité d'hydrogénation constitue le flux (2) et est envoyé comme alimentation de la colonne à distiller (CD).

55 **[0043]** Enfin selon une autre variante de l'invention, la colonne de distillation peut être du type colonne à paroi interne.

[0044] Ce type de colonnes, bien connu de l'homme de l'art, permet le fractionnement par distillation d'une charge en trois coupes distinctes, avec un gain en énergie requise pour la séparation de l'ordre de 20 - 30 % par rapport à une colonne à distiller classique.

[0045] Le procédé, objet de la présente invention comprend donc au moins une colonne de distillation (CD), au moins une unité de séparation (SP1) des paraffines normales et des molécules cycliques (méthylcyclohexane et éventuellement toluène) permettant de n'envoyer à l'unité d'isomérisation (IS) que la fraction paraffinique de la coupe C7, et au moins une unité d'isomérisation (IS) alimentée par le flux latéral de la colonne à distiller (CD) et par les paraffines normales

issues de l'unité de séparation (SP1).

[0046] L'unité de séparation (SP1) entre le n-heptane et les molécules cycliques, principalement le méthylcyclohexane et éventuellement le toluène, pourra faire appel à toute technique connue de l'homme de l'art.

[0047] Parmi celles ci on peut citer le procédé d'adsorption par variation de pression connue sous l'abréviation PSA ou le procédé de séparation par contre courant simulé (CCS).

[0048] Dans le cas où la séparation (SP1) est réalisée par une unité d'adsorption, tout adsorbant ou mélange d'adsorbant possédant une sélectivité en faveur du normal heptane ou en faveur des molécules cycliques peut être utilisé, en particulier une zéolithe de type LTA qui adsorbe sélectivement les normales paraffines et exclut les molécules de plus gros diamètre moléculaire, telles que les molécules cycliques saturées ou non.

[0049] La séparation par adsorption (SP1) peut être réalisée en phase gazeuse par un procédé de type PSA. Dans ce cas, la température de fonctionnement de l'unité est comprise entre 150 et 400°C.

[0050] La pression de la colonne pendant la phase d'adsorption est comprise entre 2 et 20 bars (1 bar = 10 5 Pascals), et pendant la phase de désorption entre 0.5 et 3 bars.

[0051] Le désorbant utilisé peut être un gaz inerte, tel que l'hydrogène ou l'azote ou un hydrocarbure, tel que les paraffines en C3-C6.

[0052] Des désorbants particulièrement bien adaptés pour cette séparation sont les normales paraffines.

[0053] Un des désorbants préféré est le normal butane, dont la température d'ébullition est très éloignée de celle du nC7, et que l'on peut donc séparer facilement de cette molécule.

[0054] L'hydrogène est également un désorbant particulièrement bien adapté pour cette séparation, car il peut être directement recyclé au réacteur d'isomérisation avec le désorbat (effluent de l'unité de désorption riche en nC7).

[0055] Une telle unité de séparation (SP1) permet de produire du MCH ou un mélange MCH + toluène avec une pureté comprise entre 95 et 99 % massique, et un rendement compris entre 50 et 95%.

[0056] Alternativement, la séparation par adsorption (SP1) peut être réalisée en phase liquide par un procédé de type CCS. Dans ce cas, la température de fonctionnement de l'unité est comprise entre 100 et 250°C. La pression de la colonne pendant la phase d'adsorption est comprise entre 2 et 20 bars.

[0057] Le désorbant utilisé est préférentiellement un hydrocarbure, et peut être en particulier les paraffines en C3-C6.

[0058] Des désorbants particulièrement adaptés à cette séparation sont les normales-paraffines.

[0059] Une telle unité de séparation par CCS permet de produire du MCH ou un mélange MCH + toluène avec une pureté comprise entre 95 et 99.5 % massique, et un rendement compris entre 50 et 98%.

[0060] On peut également réaliser la dite séparation (SP1) en utilisant un ou plusieurs modules membranaires. Les membranes en silicalite, telles que celles décrites dans le brevet US 5, 871 165 sont connues pour posséder une sélectivité de forme en faveur des normales paraffines.

[0061] On pourra également réaliser la séparation des paraffines et des molécules cycliques au moyen d' une extraction par solvant telle que celle décrite dans le brevet US 3, 169 998 qui est de type liquide/liquide, le solvant utilisé étant la gamma -butyrolactone.

[0062] Le procédé comprend également au moins une unité d'isomérisation (IS) permettant de transformer les paraffines normales et mono branchées en paraffines multibranchées, telle que l'unité décrite dans le brevet FR 01/10566. Le catalyseur d'isomérisation utilisé dans ladite unité sera compris dans le groupe constitué par les catalyseurs supportés contenant au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, les catalyseurs zéolithiques contenant au moins un métal du groupe VIII, les catalyseurs de Friedel et Crafts, les catalyseurs super acides de type HPA sur zircone, WOx sur zircone, ou les zircons sulfatés.

[0063] La pression totale dans la zone réactionnelle d'isomérisation est d'environ 10 à 50 bars relatifs, la vitesse volumique horaire étant d'environ 0,2 à 10 h-1.

[0064] Le rapport molaire hydrogène/hydrocarbure se situe entre 0,06 et 30 mole/mole.

[0065] La température dans la zone réactionnelle est comprise entre 50 et 150°C, et de manière préférée entre 60 et 100°C.

[0066] Le procédé comprend en option une unité de séparation (SP2) alimenté par le flux de tête de la colonne (CD) et permettant de séparer les paraffines normales et mono branchées d'une part et les paraffines multibranchées d'autre part, de manière à recycler vers l'unité d'isomérisation les paraffines normales et monobranchées et maximiser la production de paraffines multibranchées.

[0067] Le procédé de séparation (SP2) des paraffines normales et mono branchées et des paraffines multibranchées peut être basé sur toute technique connue de l'homme de l'art.

[0068] On peut en particulier utiliser une séparation par distillation, en se basant sur la différence de températures d'ébullition de ces différents composés (cf. Tableau 1).

[0069] On peut également utiliser un procédé de séparation par adsorption sur tamis moléculaire telle que celui décrit dans la demande de brevet US20020045793 A1.

[0070] L'adsorbant utilisé dans ladite unité peut être tout adsorbant connu de l'homme de l'art permettant de faire cette séparation, par exemple les adsorbants décrits dans les brevets US 6 353 144, FR 02/09841 et la demande de brevet US20020045793 Alcitée ci dessus.

[0071] On peut également envisager d'utiliser un ou plusieurs modules membranaires pour cette séparation, comme décrit par exemple dans le brevet EP 0 922 748.

[0072] Le procédé de séparation (SP2) des paraffines normales et mono branchées et des paraffines multibranchées peut également être basé sur un couplage de différentes techniques.

[0073] En particulier, dans une des versions préférées du procédé, la séparation est partiellement réalisée par distillation pour produire une charge intermédiaire enrichie en paraffines di-branchées et appauvrie en paraffines mono-branchées

[0074] Cette charge intermédiaire est ensuite traitée dans une unité de séparation par adsorption pour obtenir la pureté finale souhaitée en paraffines di-branchées.

[0075] Enfin, le procédé objet de la présente invention peut également comprendre une unité d'hydrogénation du toluène (HG) contenu dans la charge de manière à transformer ce toluène en méthylcyclohexane.

[0076] Le catalyseur d'hydrogénation utilisé dans ladite unité est un catalyseur supporté contenant au moins un métal du groupe VIII.

[0077] La pression totale dans la zone réactionnelle peut être comprise entre 2 et 70 bars relatifs, et de manière préférée entre 5 et 50 bars relatifs.

[0078] Le rapport molaire hydrogène/ hydrocarbure est compris entre 1 et 15 moles/mole.

[0079] La température dans la zone réactionnelle est comprise entre 50 et 300°C, et de manière préférée, entre 100 et 200°C. La vitesse volumique horaire sera comprise entre 2 et 20 h-1.

Exemple 1

[0080] Cet exemple illustre une des variantes préférées de l'invention dans laquelle la charge à traiter (1) est introduite dans un réacteur d'hydrogénation spécifique du toluène (HG) puis dans une colonne à distiller (CD) comportant 88 plateaux réels. L'introduction de la charge est réalisée au niveau du plateau 50.

[0081] Le flux latéral est extrait de la colonne au niveau du plateau 44 et le recyclage des effluents de l'isomérisation (IS) après la stabilisation (ST) est effectué au niveau du plateau 15.

[0082] Le réacteur d'hydrogénation du toluène travaille aux conditions opératoires suivantes:

T = 160°C

P = 5 bars relatifs

Rapport molaire hydrogène/hydrocarbure = 5 moles/mole

VVH=5 h-1

avec un catalyseur à base de Pt sur alumine.

[0083] La charge fraîche (1) a dans l'exemple considéré la composition suivante (en % poids):

diméthyl 2-3 butane	0,01
méthyl-2 pentane	0,13
méthyl-3 pentane	0,16
n-hexane	1,41
méthyl-cyclopentane	0,63
cyclohexane	1,71
benzène	0,37
triméthyl 2-2-3 butane	0,08
diméthyl 2-2 pentane	0,20

EP 1 640 436 A1

Suite de tableau

diméthyl 2-3 pentane	3,57
diméthyl 2-4 pentane	0,50
diméthyl 3-3 pentane	0,26
méthyl-2 hexane	8,97
méthyl-3 hexane	12,25
éthyl-3 pentane	1,14
n-heptane	31,39
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,82
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,29
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,21
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	4,19
méthyl-cyclohexane	12,96
éthyl-cyclopentane	0,73
toluène	13,52
C ₈₊	0,50

[0084] L'effluent du réacteur d'hydrogénation du toluène est envoyé dans une colonne de distillation (CD) de laquelle on extrait 3 flux:

- un flux de tête (3) qui correspond à l'isomérisat produit.
- un flux latéral (4) contenant une majorité (au moins 70 %) de normal-heptane et de paraffines en C7 monobranchées qui va alimenter l'unité d'isomérisation.
- un flux de fond (5), riche en méthylcyclohexane et en n-heptane qui est envoyé dans une unité de séparation entre les paraffines et les naphthènes.

[0085] L'unité de séparation entre les paraffines et les naphthènes produit deux effluents; un effluent (6) riche en n-heptane et un effluent (7) riche en méthylcyclohexane.

[0086] Le flux (6) est mélangé avec le flux (4) pour donner un flux (11) qui constitue la charge de l'unité d'isomérisation (IS) qui met en oeuvre un catalyseur à base de platine sur alumine chlorée tel que celui décrit dans la demande US20020002319 A1.

[0087] L'unité d'isomérisation travaille aux conditions suivantes:

température: 90°C

Pression: 30 bars effectifs

PPH=1 h-1

Rapport molaire hydrogène/hydrocarbure = 0,2 mole/mole.

[0088] En tête de la colonne (CD) sort un flux (3) qui correspond à l'isomérisat produit dont la composition pondérale et le débit massique sont les suivants :

isopentane	0
diméthyl 2-2 butane	0,01
diméthyl 2-3 butane	0,01
méthyl-2 pentane	0,52

EP 1 640 436 A1

Suite de tableau

5

10

15

20

25

30

35

40

méthyl-3 pentane	0,42
n-hexane	2,37
méthyl-cyclopentane	1,43
cyclohexane	3,91
benzène	0,00
triméthyl 2-2-3 butane	7,38
diméthyl 2-2 pentane	26,39
diméthyl 2-3 pentane	0,82
diméthyl 2-4 pentane	47,01
diméthyl 3-3 pentane	2,62
méthyl-2 hexane	4,09
méthyl-3 hexane	1,73
éthyl-3 pentane	0,06
n-heptane	0,50
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,15
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,06
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,05
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,05
méthyl-cyclohexane	0,24
éthyl-cyclopentane	0,00
toluène	0,00
C ₈₊	0,00

[0089] Le RON de cet isomérat (flux 3) est de 84,3 et sa teneur en aromatiques est de 0,00 % pds.

[0090] La composition du flux (7) issu de l'unité de séparation par adsorption est la suivante en pourcents poids :

45

50

55

diméthyl 2-2 butane	0,01
diméthyl 2-3 butane	0,00
méthyl-2 pentane	0,0
méthyl-3 pentane	0,0
n-hexane	0,0
méthyl-cyclopentane	0,00
cyclohexane	0,0
benzène	0,0

EP 1 640 436 A1

Suite de tableau

triméthyl 2-2-3 butane	0,00
diméthyl 2-2 pentane	0,00
diméthyl 2-3 pentane	0,04
diméthyl 2-4 pentane	0,00
diméthyl 3-3 pentane	0,00
méthyl-2 hexane	0,15
méthyl-3 hexane	0,87
éthyl-3 pentane	0,22
n-heptane	1.02
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,0
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,03
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,06
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,11
méthyl-cyclohexane	94,78
éthyl-cyclopentane	2,72
toluène	0,00
C ₈ ⁺	0,00

[0091] Les valeurs de débits massiques des principaux flux sont donnés dans le tableau 2 ci dessous:

Tableau 2

	flux (1)	flux (3)	flux (7)
débit massique (kg/h)	11000	5540	4155

[0092] Le tableau récapitulatif 3 ci dessous fournit une comparaison des propriétés des flux :

Tableau 3

	flux (1) de l'exemple 1	flux (3) de l'exemple 1	flux (7) de l'exemple 1
% paraffines	60.56	94.11	2.31
% aromatiques	13.09	0.00	0
% naphènes	25.54	5.89	97.69
RON	50.7	84.3	73.9

[0093] Le tableau 3 ci-dessus montre que le procédé de l'exemple 1 selon l'invention permet de coproduire à partir de la coupe C7(flux 1) issue de la distillation atmosphérique, contenant 13% d'aromatiques et de RON très faible, un effluent (flux 3) très appauvri en aromatiques et de RON compatible avec une utilisation dans le pool essence et une coupe naphénique (flux 7) de haute pureté, valorisable en tant que solvant.

Exemple 2 :

[0094] Dans cet exemple, on reprend le procédé tel que décrit dans l'exemple 1 (en particulier la composition de la

EP 1 640 436 A1

charge fraîche est identique à celle du flux (1)), mais en ne traitant pas la charge fraîche dans le réacteur d'hydrogénation du toluène.

[0095] La composition du flux (3) en tête de la colonne à distiller CD est alors la suivante en pourcentages poids :

5	diméthyl 2-2 butane	0,09
	diméthyl 2-3 butane	0,09
	méthyl-2 pentane	0,51
10	méthyl-3 pentane	0,42
	n-hexane	2,40
	méthyl-cyclopentane	1,49
	cyclohexane	3,93
15		
	benzène	0,0
20	triméthyl 2-2-3 butane	7,54
	diméthyl 2-2 pentane	25,92
	diméthyl 2-3 pentane	0,85
	diméthyl 2-4 pentane	47,09
25	diméthyl 3-3 pentane	2,78
	méthyl-2 hexane	4,19
	méthyl-3 hexane	1,75
30	éthyl-3 pentane	0,07
	n-heptane	0,5
35	diméthyl-1,1 cyclopentane	0,11
	cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,04
	trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,04
	trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,03
40	méthyl-cyclohexane	0,15
	éthyl-cyclopentane	0,01
	toluène	0,00
45	C ₈₊	0,00

[0096] La composition du flux (7) issu de l'unité de séparation par adsorption est la suivante en pourcentages poids:

50	diméthyl 2-2 butane	0,0
	diméthyl 2-3 butane	0,02
	méthyl-2 pentane	0,0
55	méthyl-3 pentane	0,0
	n-hexane	0,0
	méthyl-cyclopentane	0,00

EP 1 640 436 A1

Suite de tableau

cyclohexane	0,0
benzène	0,0
triméthyl 2-2-3 butane	0,00
diméthyl 2-2 pentane	0,00
diméthyl 2-3 pentane	0,01
diméthyl 2-4 pentane	0,00
diméthyl 3-3 pentane	0,00
méthyl-2 hexane	0,04
méthyl-3 hexane	0,35
éthyl-3 pentane	0,12
n-heptane	0,76
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,0
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,03
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,05
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,11
méthyl-cyclohexane	70,22
éthyl-cyclopentane	2,96
toluène	25,34
C ₈ ⁺	0,00

[0097] Les valeurs de débits massiques des principaux flux sont donnés dans le tableau 4 ci dessous:

Tableau 4

	flux (1)	flux (3)	flux (7)
débit massique (kg/h)	11000	5509	4053

[0098] Comparaison des propriétés des flux :

Tableau 5

	flux (1) de l'exemple 2	flux (3) de l'exemple 2	flux (7) de l'exemple 2	flux (3) + (7) de l'exemple 2
% paraffines	60.56	94.06	1.29	54.81
% aromatiques	13.09	0.00	25.34	10.74
% naphtènes	25.54	5.94	73.37	34.45
RON	50.7	84.1	82.8	83.5

[0099] Le tableau 5 ci-dessus montre que le procédé de l'exemple 2 selon l'invention permet de produire une coupe paraffinique sans aromatiques (flux 3) et une coupe riche en molécules cycliques (flux 7), toutes deux de RON compatible

avec une utilisation dans le pool essence. Il est donc possible de recombinaison les deux flux (flux 3 + flux 7) pour obtenir une coupe appauvrie en aromatiques par rapport à la charge (flux 1) et de RON nettement supérieur à 80 ce qui répond au problème posé du maintien de la spécification en RON avec une teneur limitée en aromatiques.

5

Revendications

1. Procédé de production d'un isomérait de RON au moins égal à 80, et de coproduction d'une coupe naphénique constituée majoritairement de méthylcyclohexane et éventuellement de toluène, à partir d'une charge fraîche C7 d'hydrocarbures, contenant des paraffines, des naphéniques et des aromatiques en proportion quelconque, le dit procédé faisant appel à au moins une colonne de distillation, au moins une unité d'isomérisation, et au moins une unité de séparation des normales paraffines et des molécules cycliques, notamment le méthylcyclohexane, **caractérisé en ce que** l'isomérait produit contient moins de 1% poids d'aromatiques et préférentiellement moins de 0,5 % poids d'aromatiques, et **en ce que** la charge fraîche est introduite dans une colonne de distillation dont on extrait a) un flux de tête qui fournit l'isomérait produit, b) un flux latéral qui alimente en mélange une unité d'isomérisation et c) un flux de fond qui est introduit dans une unité de séparation des normales paraffines d'une part, et des molécules cycliques d'autre part, notamment le méthylcyclohexane, les normales paraffines étant introduites en mélange avec le flux latéral dans l'unité d'isomérisation et la coupe naphénique étant produite avec un niveau de pureté au moins égal à 90% masse.
2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce qu'**une des unités d'isomérisation est alimentée par le soutirage latéral issu de la dite colonne de distillation, l'effluent de l'isomérisation après stabilisation étant renvoyé dans la colonne de distillation à un niveau situé au-dessus du niveau de soutirage latéral.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 **caractérisé en ce que** le flux de tête de la colonne de distillation est envoyé dans une unité de séparation des paraffines normales et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, les paraffines normales et mono branchées étant réintroduites dans l'unité d'isomérisation, et les paraffines di et tri branchées constituant l'isomérait.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** la charge fraîche est introduite en amont de la colonne à distiller dans une unité d'hydrogénation du toluène qui permet de transformer ce dernier en méthylcyclohexane.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel, la colonne de distillation est du type colonne à paroi interne.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la séparation des paraffines normales d'une part, et des molécules cycliques d'autre part, est réalisée par un procédé d'adsorption.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la séparation des paraffines normales d'une part, et des molécules cycliques d'autre part, est réalisée par un procédé membranaire.

45

50

55

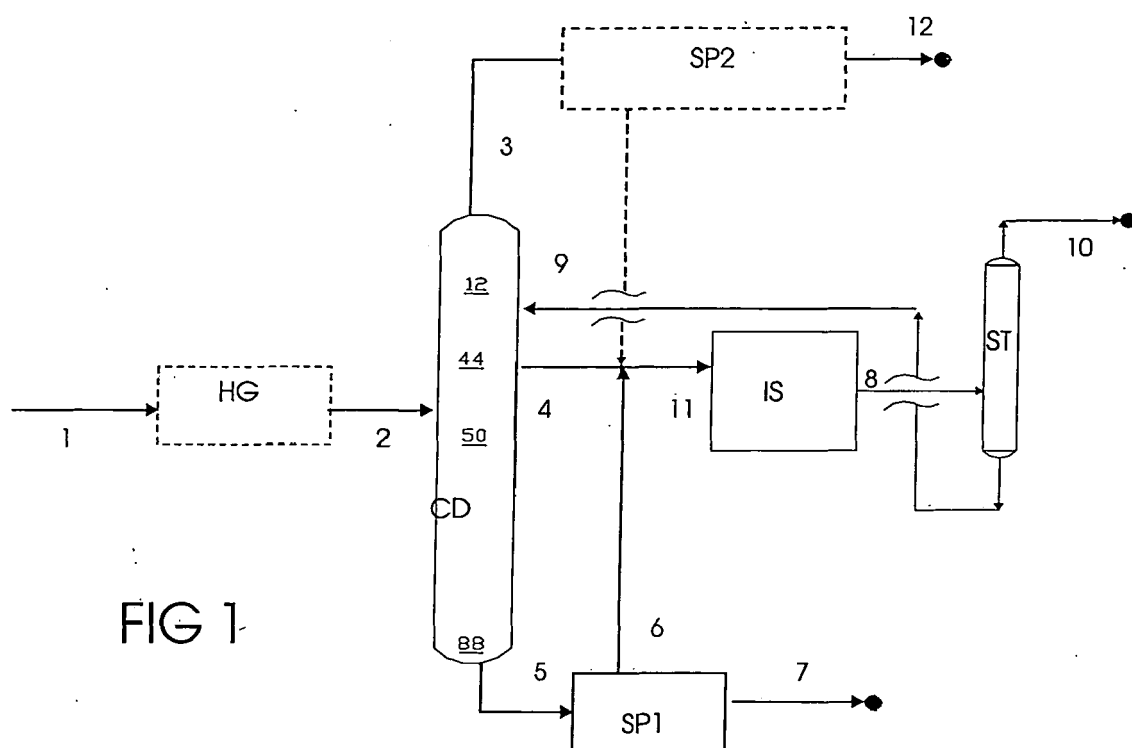


FIG 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 05 29 1856

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,A	US 6 338 791 B1 (RAGIL KARINE ET AL) 15 janvier 2002 (2002-01-15) * colonne 1, ligne 3-40; exemple 1 * * colonne 9, ligne 5-11 * -----	1-7	C10G67/06 C10G25/00
A	EP 0 462 673 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 27 décembre 1991 (1991-12-27) * revendications 1,11 * * colonne 8, ligne 4 - ligne 7 * -----	1-7	
A	EP 1 182 247 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 27 février 2002 (2002-02-27) * revendications 1-22 * * figures 1,2 * -----	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 5 décembre 2005	Examineur Bertin-van Bommel, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 05 29 1856

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-12-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6338791	B1	15-01-2002	AUCUN	

EP 0462673	A	27-12-1991	AU 639113 B2	15-07-1993
			AU 7847391 A	19-12-1991
			CA 2043254 A1	19-12-1991
			DE 69100927 D1	17-02-1994
			DE 69100927 T2	28-04-1994
			DK 462673 T3	25-04-1994
			ES 2049521 T3	16-04-1994
			FI 912935 A	19-12-1991
			JP 2987600 B2	06-12-1999
			JP 4226189 A	14-08-1992
			NO 912343 A	19-12-1991
			US 5139645 A	18-08-1992

EP 1182247	A	27-02-2002	CA 2355490 A1	25-02-2002
			DE 60107166 D1	23-12-2004
			DE 60107166 T2	14-04-2005
			ES 2233581 T3	16-06-2005
			FR 2813311 A1	01-03-2002
			JP 2002080862 A	22-03-2002
			US 2002043480 A1	18-04-2002

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82