



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1992/07/17

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1993/01/19

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2005/09/13

(30) Priorité/Priority: 1991/07/18 (91/09215) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C07C 9/16, C07C 5/27

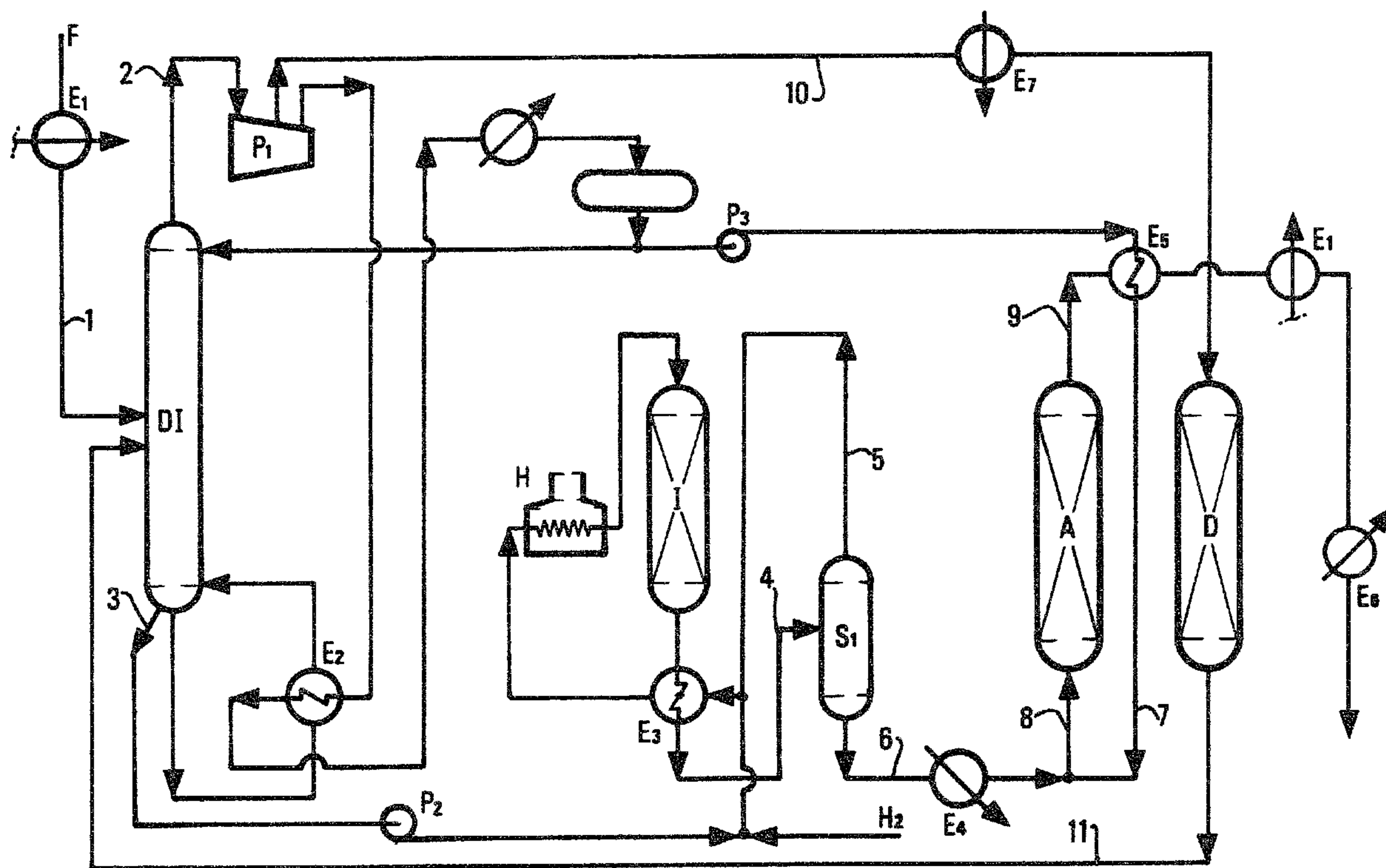
(72) Inventeurs/Inventors:
MINKKINEN, ARI, FR;
MANK, LARRY, FR;
JULLIAN, SOPHIE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'ISOMERISATION DE PARAFFINES NORMALES EN C5/C6 AVEC RECYCLAGE DE PARAFFINES NORMALES

(54) Title: PROCESS FOR ISOMERIZING AND RECYCLING NORMAL C5/C6 PARAFFINS



(57) Abrégé/Abstract:

On décrit un procédé d'isomérisation de n-paraffines en C₅/C₆ en isoparaffines qui comprend : - une étape (1) de désisopentanisation d'une charge constituée d'un naphta léger ; une étape (2) d'isomérisation du résidu de désisopentanisation ; - une étape (3) d'adsorption réalisée par passage de l'effluent de l'isomérisation sur un adsorbant retenant les n-paraffines ; et en alternance avec l'étape (3) d'adsorption, une étape (4) de désorption réalisée par un abaissement de la pression et un strippage au moyen d'un flux gazeux riche en isopentane provenant de l'étape de désisopentanisation. L'isomérat débarrassé des n-paraffines à

(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**
d'étape (3) est un produit à haut indice d'octane.

PRECIS DE LA DIVULGATION

On décrit un procédé d'isomérisation de n-paraffines en C₅/C₆ en isoparaffines qui comprend :

- une étape (1) de désisopentanisation d'une charge constituée d'un naphta léger ;

- une étape (2) d'isomérisation du résidu de désisopentanisation ;

- une étape (3) d'adsorption réalisée par passage de l'effluent de l'isomérisation sur un adsorbant retenant les n-paraffines ; et

en alternance avec l'étape (3) d'adsorption, une étape (4) de désorption réalisée par un abaissement de la pression et un strippage au moyen d'un flux gazeux riche en isopentane provenant de l'étape de désisopentanisation.

L'isomérat débarrassé des n-paraffines à l'étape (3) est un produit à haut indice d'octane.

Figure 2 à publier

PROCÉDÉ D'ISOMÉRIISATION DE PARAFFINES NORMALES
EN C₅/C₆ AVEC RECYCLAGE DE PARAFFINES NORMALES

L'invention concerne un procédé d'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines, ayant notamment pour but d'améliorer l'indice d'octane de certaines coupes pétrolières, plus particulièrement de celles qui contiennent des pentanes et des hexanes normaux ainsi que des pentanes et des hexanes ramifiés (coupes C₅/C₆).

Les procédés actuels d'isomérisation des hydrocarbures en C₅/C₆ utilisant des catalyseurs au platine de type alumine chlorée à haute activité opèrent sans recyclage (en anglais "once through"), ou avec un recyclage partiel, après fractionnement, des n-paraffines non converties, ou avec un recyclage total après passage sur des systèmes de tamis moléculaires en phase liquide.

La mise en oeuvre sans recyclage, bien que simple, manque d'efficacité dans l'accroissement de l'indice d'octane. Pour obtenir des indices d'octane élevés, on doit effectuer le recyclage des constituants à faible indice d'octane, après passage soit dans des colonnes de séparation (par exemple un désisohexaniseur) soit sur des tamis moléculaires, en phase liquide ou vapeur.

Un procédé d'isomérisation bien connu, utilisant des tamis moléculaires pour la séparation en phase vapeur des n-paraffines non converties, intègre l'étape d'adsorption par tamis moléculaire à l'étape réactionnelle. C'est le procédé dit "Total Isomerization Process" (ou "TIP") décrit par exemple dans le brevet US-A-4210771. Il combine la mise en oeuvre d'un réacteur d'isomérisation alimenté par le mélange de la charge, d'un effluent de désorption et d'hydrogène, et la mise en oeuvre d'une section de séparation par adsorption des n-paraffines sur tamis moléculaire, la désorption étant effectuée par un strippage à l'hydrogène. Dans un tel procédé, le système réactionnel ne peut pas consister en une étape à l'alumine chlorée à haute activité, en raison des risques de contamination par l'acide chlorhydrique des tamis moléculaires intégrés. On utilise alors un système catalytique moins performant, à base de zéolithe ne mettant pas en oeuvre de chlore. Il en résulte un produit présentant un indice d'octane inférieur de 1 à 2 points à celui qui aurait été obtenu avec un catalyseur à base d'alumine chlorée.

En effet, il est connu dans l'art que plus la température d'isomérisation est basse, plus la conversion des n-paraffines en isoparaffines est élevée et, de plus, meilleure est la conversion des isomères en C₆ à faible indice d'octane (méthylpentanes) en isomères en C₆ à plus haut indice d'octane (diméthylbutanes).

Il est connu également que le catalyseur à base d'alumine chlorée imprégnée de platine permet de mener la réaction d'isomérisation à une température plus basse que les catalyseurs de type zéolithe non chlorée, plus stables.

Il était donc particulièrement intéressant de concevoir un procédé qui puisse combiner un système réactionnel à basse température (pour avoir le meilleur accroissement de l'indice d'octane "sans recyclage"), avec un système de recyclage des constituants à faible indice d'octane, non intégré ou résistant au chlore.

On peut considérer les schémas classiques utilisant des colonnes de séparation (désisopentaniseur et désisohexaniseur), du fait que les colonnes de séparation peuvent être immunisées contre la contamination par le chlore. Mais ces schémas sont lourds en équipement et gros consommateurs d'énergie, donc coûteux à mettre en oeuvre. Un schéma à une colonne de séparation (seulement le désisohexaniseur) serait moins coûteux mais ne présenterait pas la faculté de convertir tout le pentane normal en isopentane et, de ce fait, ne permettrait pas d'obtenir les niveaux d'accroissement de l'indice d'octane des schémas avec recyclage.

Pour éviter la contamination par le chlore des tamis moléculaires utilisés pour la séparation, on peut envisager un système non intégré mettant en oeuvre une étape de stabilisation de l'effluent d'isomérisation avant de l'envoyer à l'étape d'adsorption. Cette approche a déjà été proposée dans le procédé combiné dit "PENEX MOLEX*", dans lequel les hydrocarbures en C₅/C₆ sont isomérisés dans une réaction catalytique à l'alumine chlorée, suivie par une adsorption sur tamis moléculaire en phase liquide des paraffines normales à partir du fond du stabilisateur, à la température de fond.

* (marque de commerce)

L'utilisation d'un tamis moléculaire en adsorption et désorption en phase liquide est plus difficile à réaliser qu'en phase vapeur. En effet le rapport des quantités de paraffines normales adsorbées aux quantités d'isoparaffines présentes en phase mobile est nettement en faveur de la mise en oeuvre en phase vapeur.

Un autre obstacle à l'utilisation des systèmes catalytiques à haute activité est leur sensibilité aux contaminants de la charge, à savoir le soufre et l'eau. La charge liquide et l'appoint d'hydrogène doivent être adoucis (débarrassés du soufre) et déshydratés avant d'être introduits dans le système réactionnel.

Dans l'état actuel de la technique utilisant des systèmes catalytiques à base d'alumine chlorée, les charges sont séchées dans des opérations de prétraitement au moyen de tamis moléculaires.

L'objet de l'invention est de proposer un nouveau procédé permettant d'augmenter le plus possible l'indice d'octane d'une coupe pétrolière contenant des paraffines normales tout en limitant la dépense énergétique.

La présente invention permet notamment de pallier les inconvénients des procédés connus, en combinant le système à haute activité utilisant par exemple un catalyseur consistant en une alumine chlorée imprégnée de platine avec un système original d'adsorption-désorption sur tamis moléculaire en phase vapeur (système non intégré). De plus, la désorption des n-paraffines est réalisée dans des conditions avantageuses du point de vue énergétique en combinant un abaissement de pression et une opération de stripping utilisant une vapeur riche en isopentane.

Pour fournir l'éluant vapeur riche en isopentane pour le cycle de désorption, on incorpore en amont du système une colonne de désisopentanisation qui assure en outre les fonctions suivantes :

- l'élimination de l'isopentane présent dans la charge ; cela permet de réduire la quantité de charge à traiter dans l'étape d'isomérisation et, par conséquent, la capacité requise pour le réacteur ; et, en outre, met à l'abri du

craquage l'isopentane ainsi éliminé, ce qui se traduit par une amélioration du rendement en essence à haut indice d'octane de l'ensemble du procédé ;

- la déshydratation de la charge, qui dispense d'une étape spéciale de déshydratation ; et

- la récupération des n-paraffines désorbées avec les vapeurs riches en isopentane, ce qui assure un recyclage efficace des n-paraffines vers l'étape d'isomérisation, comme résidu de l'étape de désisopentanisation.

- 10 Par ailleurs, l'utilisation judicieuse de l'isopentane fourni par la désisopentanisation dans l'étape de désorption permet de supprimer une étape de purge à la fin de celle-ci. En effet, la colonne d'adsorbant alors remplie d'isopentane peut être immédiatement réutilisée en adsorption, l'effluent de l'adsorption ne contenant pas alors de n-paraffines, même au début de celle-ci. Cela conduit à une simplification importante de l'unité en permettant notamment l'utilisation d'un système ne contenant que deux lits d'adsorbant, chacun opérant alternativement en adsorption et en désorption.

L'invention vise donc plus précisément un procédé d'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines dans une charge consistant essentiellement en une
20 coupe C₅/C₆, caractérisé en ce qu'il comprend:

- une étape (1) de désisopentanisation dans laquelle on alimente une colonne de distillation au moyen de ladite charge et de l'effluent provenant de l'étape (4) de désorption, et l'on obtient un résidu et un distillat ; ledit distillat étant en partie condensé et la fraction condensée étant en partie recyclée vers la tête de ladite colonne, à titre de reflux liquide ;

- une étape (2) d'isomérisation dans laquelle on envoie dans un réacteur d'isomérisation le résidu provenant de l'étape (1) de désisopentanisation, l'effluent de cette étape étant envoyé dans un séparateur dans lequel on sépare une phase vapeur qui est recyclée à l'entrée du réacteur et une phase
30 liquide, qui constitue l'isomérisat brut ;

4a

- une étape (3) d'adsorption effectuée sous pression dans laquelle on envoie dans un adsorbeur garni d'un tamis moléculaire capable de retenir les n-paraffines, en courant ascendant, un flux vapeur résultant du mélange de l'effluent liquide de l'étape d'isomérisation, après vaporisation, et de la fraction condensée non recyclée du distillat de l'étape de désisopentanisation, après vaporisation, et de la fraction condensée non recyclée du distillat de l'étape de désisopentanisation, après vaporisation, et l'on recueille un isomérisat débarrassé des n-paraffines; et

- 10 - une étape (4) de désorption, alternant avec l'étape (3), et dans laquelle on abaisse la pression dans l'adsorbeur et on fait passer à travers le tamis moléculaire un flux gazeux prélevé sur le distillat de l'étape de désisopentanisation, l'effluent de cette étape de désorption étant envoyé vers l'étape de désisopentanisation.

Selon un autre aspect de l'invention, on peut utiliser un système de recompression des vapeurs de tête du désisopentaneur (pompe à chaleur) pour fournir toute l'énergie de rebouillage du désisopentaneur par la condensation du recyclage et du distillat net de celui-ci. Le compresseur de la pompe à chaleur peut servir en outre de force motrice pour recirculer la fraction du flux de tête riche en isopentane nécessaire à la désorption du tamis moléculaire.

Le procédé de l'invention est décrit ci-après en liaison avec les Figures 1, 2 et 3, parmi lesquelles :

- La Figure 1 en représente un schéma de principe ;
- La Figure 2 représente un schéma plus détaillé du procédé de l'invention, et ;
- La Figure 3 apparaissant sur la même figure que la Figure 1, représente schématiquement une étape de stabilisation.

On décrit plus particulièrement l'isomérisation d'une charge de naphta léger contenant une proportion prépondérante d'hydrocarbures en C₅ et en C₆ en un isomérat à haut indice d'octane.

5 Le procédé de l'invention comprend principalement une étape (1) de désisopentanisation, une étape (2) d'isomérisation, une étape (3) d'adsorption et une étape (4) de désorption.

10 Dans l'étape (1), on alimente une colonne de désisopentanisation au moyen d'une charge humide de naphta léger C₅/C₆ par la ligne 1 et, par la ligne 11, au moyen de l'effluent provenant de l'étape (4) de désorption qui sera décrite plus loin, par exemple, à une pression de 1 à 2 bars (pression absolue).

15 La colonne de désisopentanisation consiste en général en une colonne de distillation comportant des internes de fractionnement (garnissage structuré ou plateaux). L'opération de désisopentanisation sépare la charge en un distillat riche en isopentane, contenant par exemple de 5 à 20 % en moles de n-pentane et en un résidu pauvre en isopentane, contenant par exemple de 5 à 15 % en moles d'isopentane.

20 Avant d'être introduite dans la colonne de désisopentanisation, la charge peut être préchauffée, par exemple à une température de 30 à 60 °C, éventuellement par échange thermique avec l'isomérat issu de l'étape d'adsorption (3), dans l'échangeur E₁.

25 La colonne de désisopentanisation opère en général entre une température de fond de 40 à 90 °C et une température de tête de 20 à 60 °C.

30 Le résidu chaud de la désisopentanisation sortant par la ligne 3 est ensuite envoyé vers le réacteur d'isomérisation.

35 Les vapeurs de tête (distillat) sortant par la ligne 2 sont en général comprimées dans un compresseur (pompe à chaleur) à une pression suffisante (de 5 à 6 bars) pour qu'elles se condensent à une température supérieure de 10 à 25 °C à la température requise pour le rebouillage du fond

de colonne. La condensation de ces vapeurs peut alors servir à fournir l'énergie nécessaire au rebouilleur par l'intermédiaire de l'échangeur E₂, en évitant un apport d'énergie extérieur. La condensation se fait en grande partie de cette manière, ce qui permet d'économiser sur les moyens de refroidissement nécessaires à la condensation totale du reflux et du distillat. Le condensat est partiellement recyclé en tête du désisopentaniseur (reflux) et en partie envoyé par pompage et après vaporisation vers l'étape d'adsorption (3), par la ligne 7.

10 Dans l'étape (2), on envoie dans une zone d'isomérisation I le résidu provenant par la ligne 3 de l'étape de désisopentanisatation (1), par pompage à la pression de la réaction d'isomérisation, par exemple de 5 à 30 bars.

15 La réaction d'isomérisation est conduite à une température de 140 à 300 °C en présence d'hydrogène. Le résidu à traiter est mélangé à un appoint d'hydrogène et éventuellement à un recyclage d'hydrogène arrivant par la ligne 5, puis est chauffé par exemple à une température de 140 à 300 °C au moyen d'un échange de chaleur charge/effluent, dans l'échangeur E₃ et d'un chauffage final dans un four H.

20 La réaction d'isomérisation est effectuée de préférence sur un catalyseur à haute activité, comme par exemple un catalyseur à base d'alumine chlorée et de platine, fonctionnant à basse température, par exemple entre 130 et 220°C, à haute pression, par exemple de 20 à 35 bars, et avec un faible rapport molaire hydrogène/hydrocarbures, compris par exemple entre 0,1/1 et 1/1. Des catalyseurs connus utilisables sont constitués par exemple d'un support en alumine γ et/ou η de haute pureté renfermant de 2 à 10 % en poids de chlore, de 0,1 à 0,35 % en poids de platine et éventuellement d'autres métaux. Ils peuvent être mis en oeuvre avec une vitesse spatiale de 0,5 à 10 h⁻¹, de préférence de 1 à 4 h⁻¹. Le maintien du taux de chloration du catalyseur nécessite généralement l'appoint en continu d'un composé chloré comme le tétrachlorure de carbone injecté en mélange avec la charge à une concentration de 50 à 600 parties par million en poids.

Bien entendu on peut également utiliser d'autres catalyseurs connus tels que ceux constitués d'une zéolithe de type mordénite renfermant un ou plusieurs métaux préférentiellement du groupe VIII de la classification périodique des éléments. Un catalyseur bien connu consiste en une mordénite de rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 10 et 40, de préférence entre 15 et 25 et renfermant de 0,2 à 0,4 % en poids de platine. Néanmoins, dans le cadre du procédé faisant l'objet de l'invention, les catalyseurs appartenant à cette famille sont moins intéressants que ceux à base d'alumine chlorée car ils fonctionnent à plus haute température (240 à 300 °C) et conduisent à une conversion moins poussée des paraffines normales en isoparaffines à haut indice d'octane.

Dans ces conditions, une partie des n-paraffines est transformée en isoparaffines ; cependant, il reste dans l'effluent sortant du réacteur d'isomérisation par la ligne 4 une proportion importante de n-paraffines, qui peut aller jusqu'à environ 30 % en moles et qui est de préférence comprise entre 15 et 25 % en moles.

L'effluent de l'étape d'isomérisation (2), après refroidissement, peut passer dans un séparateur S_1 dont la vapeur est recyclée par la ligne 5 à l'entrée du réacteur d'isomérisation I et l'effluent liquide (isomérat) sortant par la ligne 6 est vaporisé dans l'échangeur E_4 avant d'être envoyé vers l'étape d'adsorption (3).

Avant d'être introduit dans l'adsorbeur A par la ligne 8 cet isomérat est mélangé avec un flux consistant en la partie du condensat résultant de la condensation du distillat de l'étape (1) de désisopentanisation qui n'a pas été recyclée en tête du désisopentaneur, ce flux étant vaporisé par exemple par échange thermique dans l'échangeur E_5 avec l'effluent vapeur de l'adsorbeur A, qui est pour sa part au moins en partie condensé ; ce flux arrive par la ligne 7.

Dans l'étape (3) d'adsorption, on fait passer le mélange vapeur ainsi constitué en courant ascendant dans l'adsorbeur A, dans lequel les n-paraffines sont retenues. L'isomérat débarrassé des n-paraffines sort par la ligne 9, peut être au moins en partie condensé dans l'échangeur E_5 puis dans l'échangeur E_1 . Il peut encore être refroidi dans l'échangeur E_6 .

Le lit adsorbant est constitué en général d'un tamis moléculaire à base de zéolithe capable d'adsorber sélectivement les n-paraffines, et ayant un diamètre apparent de pores voisin de 5 Å ; la zéolithe 5 A convient parfaitement à cet usage : son diamètre de pores est proche de 5 Å et sa capacité d'adsorption pour les n-paraffines est importante. On peut cependant employer d'autres adsorbants tels que la chabazite ou l'érieronite. Les conditions opératoires préférées sont une température de 200 à 400 °C et une pression de 10 à 40 bars. Le cycle d'adsorption dure en général de 2 à 10 minutes. L'effluent recueilli à la sortie de l'adsorbeur A par la ligne 9 ne contient pratiquement que des isoparaffines (isopentane et isohexane). Il est condensé, par exemple par échange de chaleur, comme déjà mentionné précédemment. Encore refroidi, par exemple par échange thermique avec la charge alimentant l'étape (1) de désisopentanisation, il constitue le produit final (isomérat) du procédé de l'invention.

Les n-paraffines adsorbées au cours de l'étape (3) sont ensuite désorbées dans l'étape (4) de désorption représentée sur la Figure 2 par l'adsorbeur D, qui n'est autre que l'absorbeur A saturé en n-paraffines et fonctionnant en désorption. L'opération est réalisée par un abaissement de la pression jusqu'à une valeur inférieure à 5 bars, de préférence inférieure à 3 bars, et par un stripping au moyen d'un flux gazeux riche en isopentane, par exemple soutiré à un niveau de pression convenable du compresseur de la pompe à chaleur P_1 amené par la ligne 10 à traverser l'adsorbeur D en courant descendant. Ce flux gazeux est en général porté à une température de 250 à 350 °C dans l'échangeur E7. La proportion du flux riche en isopentane nécessaire à la désorption correspond avantageusement à 1 à 2 moles d'isopentane par mole de n-paraffines à désorber. L'opération dure en général de 2 à 10 minutes. L'effluent de l'étape de désorption (4) est recyclé vers l'étape de désisopentanisation par la ligne 11 ; il est introduit dans la colonne de désisopentanisation à un niveau inférieur à celui de l'alimentation en charge fraîche ou en mélange avec cette dernière.

L'adsorbeur D, après désorption, est à nouveau utilisé en adsorption.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, notamment lorsque l'on utilise un catalyseur à base d'alumine chlorée, on intercale entre l'étape d'isomérisation (2) et l'étape d'adsorption (3), une étape de stabilisation de l'effluent de l'isomérisation, destinée essentiellement à éliminer l'acide chlorhydrique provenant du catalyseur en même temps que l'hydrogène et des hydrocarbures légers de C₁ à C₄.

Après refroidissement, par exemple par échange thermique avec la charge alimentant ledit réacteur dans l'échangeur E₃, l'effluent du réacteur d'isomérisation consistant en un mélange diphasique est envoyé par la ligne 4 directement dans une colonne de stabilisation S₂ opérant en général à une pression de 10 à 20 bars, avantageusement à environ 15 bars. Le stabilisateur S₂ est représenté schématiquement sur la Figure 3.

Le stabilisateur élimine en tête les produits les plus légers ainsi que l'excès éventuel d'hydrogène qui sortent par la ligne 12. Le distillat partiellement condensé par refroidissement à l'eau dans l'échangeur E₈, le condensat obtenu pouvant être au moins partiellement recyclé vers la tête du stabilisateur par la ligne 13, la pompe P₄ et la ligne 14. Si on le désire, on peut également recueillir un LPG comme distillat net, par la ligne 15.

L'acide chlorhydrique éventuellement présent (lorsque le catalyseur d'isomérisation est à base d'alumine chlorée imprégnée de platine) est suffisamment volatil pour passer en totalité en tête du stabilisateur et est évacué avec les produits gazeux par la ligne 12. Le produit de fond du stabilisateur, exempt d'acide chlorhydrique est soutiré par la ligne 6 sous la forme d'un flux vapeur à la pression du stabilisateur et est envoyé vers l'adsorbeur après un chauffage complémentaire dans l'échangeur E₄.

Le rebouilleur du stabilisateur sert ainsi à vaporiser la charge de l'adsorbeur A, à une température d'environ 150 à 200 °C, permettant l'alimentation de ce dernier en phase vapeur.

Selon une autre variante du procédé, le stabilisateur S₂ représenté sur la Figure 3 est alimenté par le liquide de fond du séparateur S₁ par l'intermédiaire de la ligne 6.

- 5 Le procédé de l'invention permet d'obtenir, à partir de charges de naphtas légers riches en C₅/C₆ présentant un Indice d'Octane Recherche (IOR) de 65 à 75, un isomérisat présentant un IOR de 87 à 91.

L'exemple qui suit, non limitatif, illustre l'invention.

10

EXEMPLE

15 Le procédé faisant l'objet de l'invention est mis en oeuvre dans une installation pilote correspondant au schéma simplifié de la Figure 1, modifié selon le schéma de la Figure 3. Le séparateur S₁ est donc remplacé par la colonne de stabilisation S₂ et on ne recycle pas d'hydrogène vers le réacteur d'isomérisation I.

20 La charge F est constituée par un naphta léger préalablement désulfuré, ayant la composition molaire suivante :

| Constituant | % Molaire |
|----------------------------------|-----------|
| Isobutane (iC ₄) | 0,4 |
| Normalbutane (nC ₄) | 2,4 |
| Isopentane (iC ₅) | 21 |
| Normalpentane (nC ₅) | 29 |
| Cyclopentane (CP) | 2,2 |
| 2-2 diméthylbutane (22 DMB) | 0,5 |
| 2-3 diméthylbutane (23 DMB) | 0,9 |
| 2 méthylpentane (2 MP) | 12,7 |
| 3 méthylpentane (3 MP) | 10 |
| Normal hexane (nC ₆) | 14 |
| Méthylcyclopentane (MCP) | 5 |
| Cyclohexane (CH) | 0,5 |
| Benzène | 1,3 |
| C ₇ + | 0,1 |

Sa teneur en soufre est de 0,5 ppm en poids, sa teneur en eau de 500 ppm en poids et son Indice d'Octane Recherche (IOR) de 70,2.

5 La charge liquide est introduite par la conduite 1 dans la colonne de distillation DI avec un débit de 77,6 Kg/h. Simultanément, on injecte dans cette colonne, à un débit moyen de 46,8 Kg/h, un flux de recyclage issu de la zone de désorption D par la ligne 11. La colonne, remplie d'un garnissage structuré présentant une efficacité d'environ 40 étages théoriques, fonctionne sous une pression de tête de 2 bars avec un taux de reflux de 6 par rapport au distillat net. Le ballon de reflux est équipé d'un décanteur permettant d'évacuer une phase aqueuse au point le plus bas. On soutire en tête, par la ligne 2, 39,8 Kg/h de distillat riche en iC_5 et renfermant en moyenne 6,9 % en moles de nC_5 et, en fond, 84,6 Kg/h de liquide renfermant 12 % en moles de iC_5 , 39,7 % en moles de nC_5 et 17,5 % en moles de nC_6 . La teneur en eau du liquide de fond est comprise entre 0,1 et 0,5 ppm en poids.

10 Le liquide de fond repris par une pompe est envoyé par la ligne 3 vers le réacteur d'isomérisation I après appoint d'hydrogène et préchauffage à une température de 140 °C sous une pression de 30 bars. Le réacteur renferme 20 52 litres d'un catalyseur d'isomérisation à base d'alumine η renfermant 7 % en poids de chlore et 0,23 % en poids de platine. Pour maintenir l'activité du catalyseur on effectue un appoint en continu de 42 g/heure de tétrachlorure de carbone dans la charge ce qui correspond à une teneur de 500 ppm en poids. La réaction d'isomérisation est conduite sous une pression moyenne de 30 bars et à une température de 140 °C (entrée) à 160 °C (sortie). Dans ces conditions, l'effluent hydrocarboné du réacteur d'isomérisation renferme 25 environ 13,9 % en moles de nC_5 et 4,6 % en moles de nC_6 .

30 L'effluent complet du réacteur d'isomérisation est envoyé directement par la ligne 4 dans la colonne de stabilisation S_2 (Figure 3) fonctionnant sous une pression de 15,5 bars, avec une température d'environ 200 °C au rebouilleur et une température de 30 °C au ballon de reflux. On purge en tête par la ligne 12 un mélange gazeux renfermant essentiellement de l'hydrogène. La fraction de fond renfermant moins de 0,5 ppm en poids de HCl est soutirée en 35 phase vapeur au niveau du rebouilleur par la ligne 6. Elle est mélangée avec

une partie (environ 8 Kg/h) de l'effluent de tête de la colonne DI arrivant par la ligne 7 et le mélange, préchauffé à une température de 300 °C, est introduit en phase vapeur au bas de l'adsorbeur A par la ligne 8. Celui-ci fonctionne sous une pression moyenne de 15 bars et à une température moyenne de 300 °C pendant la phase d'adsorption qui dure environ 6 minutes. L'adsorbeur de 12,7 cm de diamètre intérieur et 4 m de hauteur renferme 38 Kg de zéolithe 5A sous forme d'extrudés de 1,6 mm de diamètre. A la sortie de l'adsorbeur on récupère par la ligne 9, avec un débit moyen d'environ 77 Kg/h, un isomérat renfermant moins de 1 % en moles de paraffines normales en C₅ et C₆ et présentant un IOR de 88 à 88,5 qui constitue le produit final.

Simultanément le lit d'adsorbant contenu dans l'adsorbeur D, de mêmes dimensions que celui de l'adsorbeur A et qui a servi dans une phase d'adsorption précédente, est en phase de désorption. Celle-ci est réalisée par abaissement de pression de 15 bars à 2 bars et injection par le haut du réacteur, à une température de 300 °C et avec un débit moyen de 31,8 Kg/h, du reste de l'effluent de tête de la colonne DI riche en iC₅ (ligne 10). La température du lit d'adsorbant est voisine de 300 °C durant toute la phase de désorption qui dure 6 minutes. L'effluent de désorption soutiré au bas de l'adsorbeur D renferme environ 27 % en moles de nC₅ et 7,5 % en moles de nC₆. Il est recyclé par la ligne 11 vers la colonne de distillation DI.

A la fin de chaque période de 6 minutes, les adsorbeurs A et D sont permutés au moyen d'un jeu de vannes, de manière à fonctionner alternativement en phase d'adsorption et de désorption.

Le procédé a été mis en oeuvre en continu pendant 45 jours dans les conditions décrites précédemment en fournissant un isomérat dont l'Indice d'Octane Recherche (IOR) est resté compris entre 88 et 88,5.

30

REVENDICATIONS

1. Procédé d'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines dans une charge consistant essentiellement en une coupe C₅/C₆, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 10 - une étape (1) de désisopentanisation dans laquelle on alimente une colonne de distillation au moyen de ladite charge et de l'effluent provenant de l'étape (4) de désorption, et l'on obtient un résidu et un distillat ; ledit distillat étant en partie condensé et la fraction condensée étant en partie recyclée vers la tête de ladite colonne, à titre de reflux liquide ;
- une étape (2) d'isomérisation dans laquelle on envoie dans un réacteur d'isomérisation le résidu provenant de l'étape (1) de désisopentanisation, l'effluent de cette étape étant envoyé dans un séparateur dans lequel on sépare une phase vapeur qui est recyclée à l'entrée du réacteur et une phase liquide, qui constitue l'isomérat brut ;
- 20 - une étape (3) d'adsorption effectuée sous pression dans laquelle on envoie dans un adsorbeur garni d'un tamis moléculaire capable de retenir les n-paraffines, en courant ascendant, un flux vapeur résultant du mélange de l'effluent liquide de l'étape d'isomérisation, après vaporisation, et de la fraction condensée non recyclée du distillat de l'étape de désisopentanisation, après vaporisation, et de la fraction condensée non recyclée du distillat de l'étape de désisopentanisation, après vaporisation, et l'on recueille un isomérat débarrassé des n-paraffines; et
- 30 - une étape (4) de désorption, alternant avec l'étape (3), et dans laquelle on abaisse la pression dans l'adsorbeur et on fait passer à travers le tamis moléculaire un flux gazeux prélevé sur le distillat de l'étape de désisopentanisation, l'effluent de cette étape de désorption étant envoyé vers l'étape de désisopentanisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite coupe C₅/C₆ est un naphta léger.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que dans l'étape (1) de désisopentanisation on opère à une pression de 1 à 2 bars, entre une température de fond de 40 à 90 °C et une température de tête de 20 à 60 °C, de manière que le distillat contienne de 5 à 20 % en moles de n-pentane et que le résidu contienne de 5 à 15 % en moles d'isopentane.
- 10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le distillat de l'étape de désisopentanisation est comprimé à une pression de 5 à 6 bars et sa condensation fournit la chaleur nécessaire au rebouillage du fond de la colonne de désisopentanisation.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans l'étape (2) d'isomérisation, on fait passer le résidu de l'étape de désisopentanisation en présence d'hydrogène sur un catalyseur consistant essentiellement en une zéolithe renfermant au moins un métal choisi parmi ceux du groupe VIII de la classification périodique des éléments ou une alumine chlorée imprégnée de platine, sous une pression de 5 à 30 bars et à une température de 140 à 300 °C.
- 20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape (3) d'adsorption, menée à une température de 200 à 400 °C et à une pression de 10 à 40 bars, dure de 2 à 10 minutes.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans l'étape (4) de désorption la pression est abaissée à une valeur inférieure à 5 bars et on fait passer le flux gazeux riche en isopentane, prélevé sur le distillat de l'étape (1), porté à une température de 250 à 350 °C, en une proportion correspondant à 1 à 2 moles d'isopentane par mole de n-paraffines à désorber, pendant 2 à 10 minutes.
- 30 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en

ce que l'effluent de l'étape (2) d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation à une pression de 10 à 20 bars, où sont évacués en tête les produits les plus légers et l'acide chlorhydrique éventuel provenant du catalyseur d'isomérisation et en fond un effluent envoyé vers l'étape (3) d'adsorption.

1/2

FIG.1

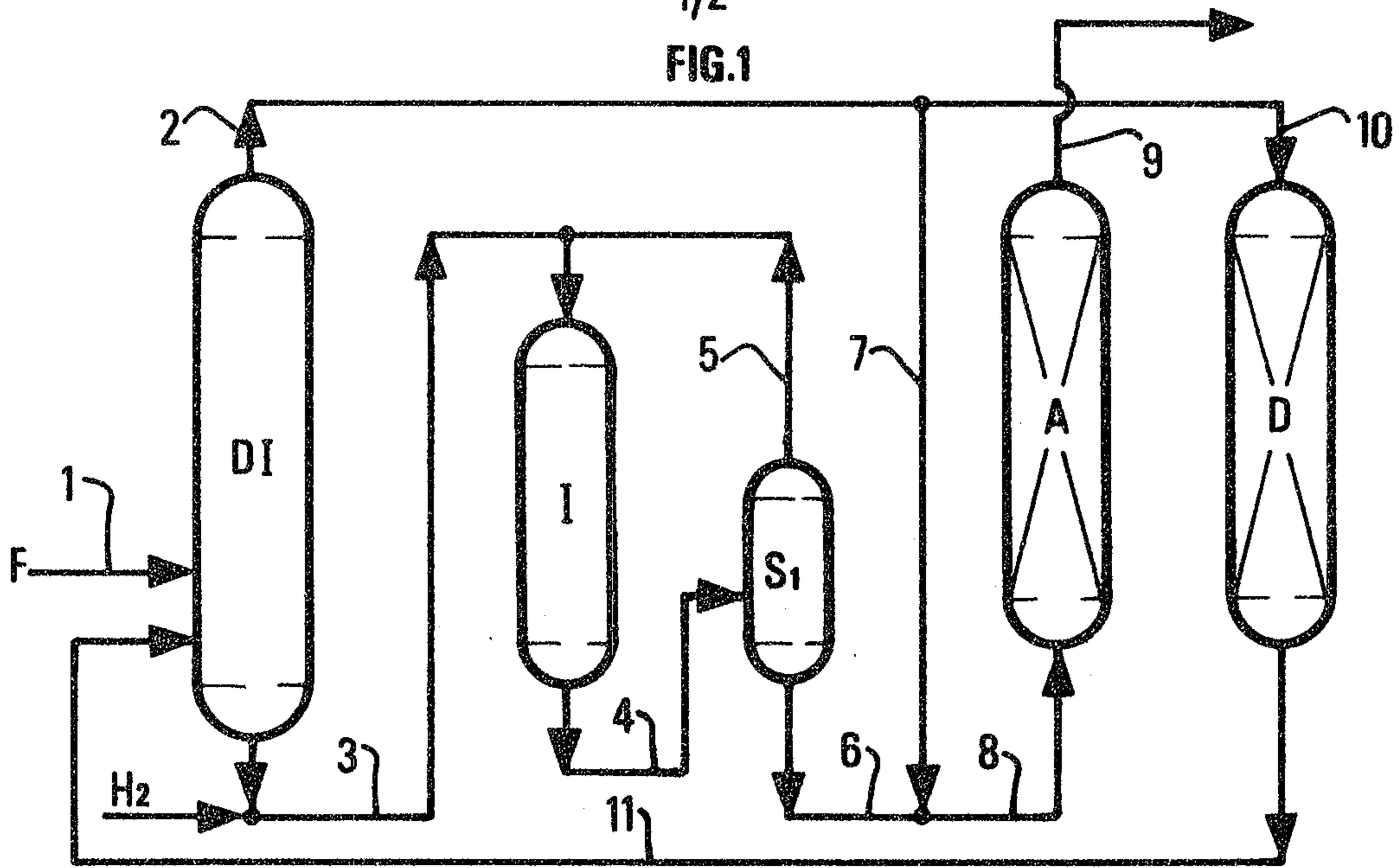
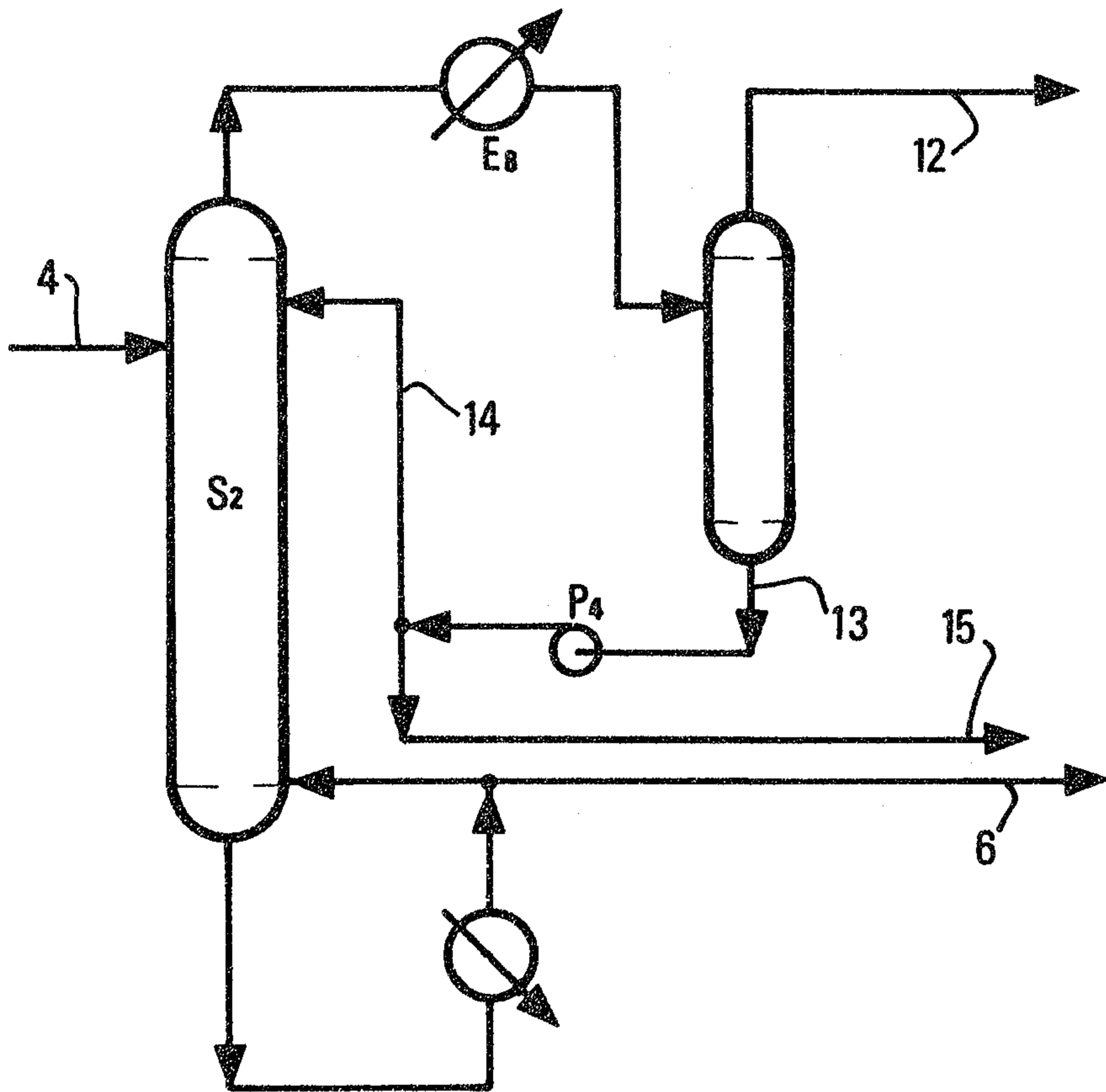


FIG.3



Hobbe

Agents de Brevets

