(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
4 juillet 2013 (04.07.2013)

W I P O I PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/098523 Al

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 35/04 (2006.01) *C10G 61/02* (2006.01)
C07C 5/367 (2006.01) *C10G 69/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 12/053084

(22) Date de dépôt international :
26 décembre 2012 (26.12.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1162477 27 décembre 201 1 (27. 12.201 1) FR

(71) Déposant : TOTAL RAFFINAGE MARKETING [—/FR]; 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : BASSET, Béatrice; 71, rue de Tourville, F-76600 Le Havre (FR). MARIETTE, Laurent; 2, chemin Taux, F-14800 Deauville (FR). VERGEL, César; 5 square Maurice Ravel, F-76133 Maneglise (FR).

(74) Mandataires : MACHTALERE, Georges et al; Cabinet Jolly, 38, avenue Hoche, Paris, 75008 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) Title : METHOD FOR MAXIMISING THE PRODUCTION OF AROMATIC COMPOUNDS

(54) Titre : PROCÉDÉ POUR MAXIMISER LA PRODUCTION DE COMPOSÉS AROMATIQUES

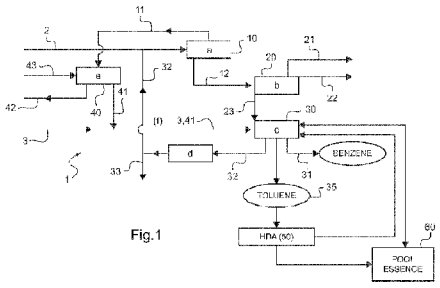


Fig.1

60 PETROL POOL

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing an aromatic petroleum fraction comprising at least 95% by weight of benzène (31), from at least one naphtha fraction (2) comprising paraffins, aromatic compounds and precursors of said aromatic compounds, comprising the steps consisting of: a) separating the paraffins from the naphtha fraction (2) in a paraffm séparation unit (10), b) using catalytic reforming to process the fraction devoid of paraffins obtained in step a) in a catalytic reforming unit (20) to form a reformate (23) rich in aromatic compounds, and c) separating the aromatic compounds originating from said reformate of step b) in an aromatic compound séparation unit (30), to obtain the aromatic petroleum fraction comprising at least 95% by weight of benzène (31).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/098523 A1

WO 2013/098523 A1

L'invention concerne un procédé de production d'une coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène (31), à partir d'au moins une coupe naphta (2) comprenant des paraffines, des composés aromatiques et des précurseurs desdits composés aromatiques, comprenant les étapes consistant à : a) séparer les paraffines à partir de la coupe naphta (2) dans une unité de séparation des paraffines (10), b) traiter par reformage catalytique la fraction dépourvue en paraffines obtenue à l'étape a) dans une unité de reformage catalytique (20), pour former un reformat (23) riche en composés aromatiques, et c) séparer les composés aromatiques issus dudit reformat de l'étape b) dans une unité de séparation des composés aromatiques (30), pour l'obtention de la coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène (31).

Procédé pour maximiser la production de composés aromatiques

La présente invention concerne un procédé de production d'une coupe pétrolière aromatique enrichie en benzène et une installation pour la mise en œuvre de ce procédé. Un des buts principaux de l'invention est de produire du benzène quasiment pur (à environ 99,9% en poids).

Le benzène est une molécule ayant une valorisation élevée, ce qui nécessite de trouver de nouveaux procédés et/ou dispositifs pour en accroître la production. De plus, les méthodes typiquement utilisées aujourd'hui sont très consommatrices d'énergie, puisqu'elles font appel à des distillations successives.

Pour ce qui concerne le raffinage de coupes pétrolières, le benzène est produit essentiellement dans les unités de reformage catalytique qui ont pour but primaire, dans un procédé de raffinage, la production d'une base essence à haut indice d'octane, à partir d'une coupe en hydrocarbures C6-C8. L'incorporation de benzène dans le pool essence étant limitée, on fractionne souvent l'effluent issu du reformage catalytique pour obtenir une coupe riche en benzène qui est ensuite envoyée dans une unité permettant la production de benzène de haute pureté et qui est basée généralement sur des technologies d'extraction liquide-liquide.

L'évolution des marchés et les équilibres production-demande d'essence amènent parfois à réduire, voire arrêter des unités de reformage catalytique, ce qui, entre autres, provoque un impact négatif sur la production de benzène mais aussi d'hydrogène. D'un autre côté, une unité de reformage catalytique opérant dans les conditions typiques pour la production d'essence présente un rendement relativement faible en benzène et un craquage relativement important des molécules de la charge, telles que les paraffines, produisant des gaz de craquage (de C1 à C4), ce qui affecte négativement la rentabilité économique. Par conséquent, envoyer directement dans une unité de reformage des charges contenant des teneurs élevées en paraffines est pénalisant.

De nouveaux procédés sont proposés commercialement permettant d'accroître le rendement du benzène à partir d'une charge majoritaire en

paraffines en C6 (P6), naphtènes en C6 (N6) qui sont des précurseurs en benzène essentiels, et aromatiques en C6 (A6) avec l'utilisation d'un catalyseur spécifique et des conditions opératoires appropriées qui imposent un agencement particulier des unités de production.

Le brevet US 4,648,961 décrit un procédé pour accroître la teneur en aromatiques d'une charge naphta par une étape de contact dans une unité de réaction avec un catalyseur d'hydrodécyclisation afin de produire une charge d'aromatiques et un flux gazeux, dans lequel la charge d'aromatiques est ensuite séparée du flux gazeux. Ce document décrit ensuite une étape de séparation des paraffines à partir de la charge d'aromatiques, alors que le flux gazeux et les paraffines sont recyclés vers l'unité de réaction d'hydrodécyclisation.

La demande de brevet WO2008/092232 divulgue un procédé de récupération de composés aromatiques à partir de charges naphtas comprenant les étapes de désulfurisation desdites charges, séparation d'une fraction d'hydrocarbures en C6-C1 1, récupération à partir de la fraction en C6-C1 1 d'une fraction d'aromatiques, d'une fraction de précurseurs d'aromatiques et d'une fraction de raffinât dans une unité d'extraction d'aromatiques, conversion des précurseurs en des composés aromatiques et récupération des composés aromatiques. La fraction de précurseurs comprend des naphtènes et des paraffines en C6-C8, lesquelles paraffines sont ensuite séparées.

Par ailleurs, dans ces nouveaux procédés d'hydrodécyclisation, les spécifications sur la teneur en polluants de la charge sont très sévères, ce qui nécessite la mise en œuvre d'unités de prétraitement de charge complexes et coûteuses. Le coût d'investissement pour construire une nouvelle unité de ce type est donc élevé.

Il existe un besoin de production de coupes aromatiques riches en benzène à rendement amélioré, par un procédé et une installation le mettant en œuvre, tout en minimisant l'impact des produits de craquage, lesquels affectent le rendement et l'efficacité de cette production.

L'invention concerne donc un procédé de production d'une coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène, à partir d'au

moins une coupe naphta comprenant des paraffines, des composés aromatiques et des précurseurs desdits composés aromatiques, comprenant les étapes consistant à :

a) séparer les paraffines à partir de la coupe naphta dans une unité de séparation des paraffines,

b) traiter par reformage catalytique la fraction dépourvue de paraffines obtenue à l'étape a) dans une unité de reformage catalytique, pour former un reformat enrichi en composés aromatiques, et

c) séparer les composés aromatiques issus dudit reformat de l'étape b) dans une unité de séparation des composés aromatiques, pour l'obtention de la coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène.

Dans le but de maximiser la production de benzène, les points de coupe de la charge sont choisis préférentiellement de manière que la concentration et la récupération de précurseurs de benzène (principalement cyclohexane et methyl-cyclopentane) soient maximisées. Ces points de coupe peuvent être élargis pour récupérer aussi le toluène et les précurseurs de toluène qui peuvent postérieurement être utilisés pour produire plus de benzène à partir de technologies d'hydrodéalkylation (HDA) de toluène comme cela sera décrit plus loin.

Avantageusement, les composés aromatiques, également appelés dans la présente description dérivés benzéniques, comprennent principalement le benzène, le toluène et leur mélange, le toluène étant un sous-produit à partir duquel on peut produire plus de benzène au moyen d'une unité HDA. Ceci n'exclut pas la présence éventuelle d'autres composés, tels que le xylène et autres.

Au sens de l'invention, la coupe pétrolière aromatique comprend au moins 95% en poids de benzène, donc de pureté supérieure à 95%, avantageusement supérieure à 98% en poids, en particulier comprise entre 98 et 99,9% en poids, et, de façon particulièrement préférée, d'environ 99,9% en poids.

La coupe pétrolière aromatique obtenue contient donc du benzène, du toluène ou leur mélange, le toluène étant alors dans ce cas un composé minoritaire.

Le procédé de l'invention, comportant une étape amont de séparation de paraffines, présente de nombreux avantages, tels que :

- l'augmentation du rendement en dérivés benzéniques et de préférence en coupe pétrolière aromatique enrichie en benzène, et en hydrogène par rapport aux rendements typiquement atteints dans les schémas classiques de Raffinage-Pétrochimie ;
- la réduction des gaz de craquage et production à leur place d'un flux de paraffines (n-paraffines et certaines paraffines ramifiées) qui peut être efficacement valorisé, par exemple comme charge dans une unité de vapocraquage ;
- l'absence de surcoûts d'investissement liés à la possibilité de mise en œuvre d'unités existantes ;
- l'amélioration de l'efficacité énergétique, car la séparation de paraffines, préférentiellement par tamis moléculaire, outre sa sélectivité, présente l'avantage de ne requérir que de faibles consommations énergétiques. En comparaison, une colonne de distillation présenterait des sélectivités largement inférieures avec des consommations énergétiques très importantes ; et
- la flexibilité d'adaptation aux unités existantes et la possibilité de traiter des charges naphta d'origines variées, avec un impact limité sur les modes opératoires et la sévérité.

Les charges de départ sont des coupes naphta plus ou moins riches en paraffines, telles qu'une coupe pétrolière extraite par distillation directe (naphta dit « straight-run » ou naphta SR), ou bien une coupe choisie parmi les naphtas de conversion, telles que ceux issus de craquage, en particulier ceux provenant d'un craquage catalytique, d'une cokéfaction, d'une viscoréduction, d'un hydrocraquage, les naphtas de pyrolyse (de vapocraquage) ou ceux d'un effluent du fond d'une colonne de dé-iso-hexaniseur d'unité d'isomérisation. Ces coupes, selon leur origine et leur point de coupe, ont des teneurs variables en paraffines et en précurseurs de dérivés benzéniques. Selon leur composition, leur point d'entrée dans le dispositif de l'invention peut varier également. Des exemples de coupes naphtas sont celles pouvant présenter des chaînes carbonées en C5-C12. Typiquement, les teneurs en paraffines dans les coupes naphtas sont comprises entre environ 25% et 60% en poids, par rapport au poids total de la coupe, sans être limitatives. Les teneurs en précurseurs des dérivés benzéniques peuvent être compris entre 8% et 50% en poids, ou entre 8% et 40% en poids, ou encore entre 8% et 30% en poids

par rapport au poids total de la coupe, en fonction de la provenance des coupes, sans toutefois être limitatives.

Ces charges doivent de préférence être d'une qualité compatible avec le procédé, en particulier pour ce qui concerne la teneur en soufre et azote, typiquement inférieure à 0,5 ppm poids, et en oléfines. Ces charges doivent, au besoin, subir un hydrotraitement ou autre procédé de purification adéquat, connu de l'homme du métier.

Les précurseurs desdits dérivés benzéniques sont les naphtènes, c'est-à-dire des alcanes cycliques à 5 ou 6 atomes de carbone On peut citer le cyclohexane ou le méthyl-cyclopentane.

La première étape du procédé (étape a)) consiste en une séparation de paraffines à partir de la coupe naphta dans une unité de séparation des paraffines.

Le Demandeur a ainsi trouvé que l'étape amont de séparation de paraffines permet de séparer sélectivement les paraffines qui sont les molécules qui présentent la plus faible réactivité de production de dérivés benzéniques dans l'unité de reformage catalytique. Les paraffines sont aussi les molécules qui présentent la plus grande tendance au craquage au cours de l'étape de reformage catalytique, ce qui entraîne une dévalorisation du fait de la transformation des molécules de naphta en gaz C1-C4, mais aussi parce que le craquage consomme de l'hydrogène, ce qui diminue le rendement H_2 dans l'unité de reformage.

Les paraffines comprennent les n-paraffines linéaires et les paraffines ramifiées (iso- ou i-paraffines) classiquement présentes dans les coupes naphtas citées, et ont des atomes de carbone allant de C5 à C8. Les teneurs en paraffines dans la charge de départ sont illustrées dans les exemples décris plus avant dans cette description. Typiquement, pour quelques exemples de pétroles bruts à l'origine des coupes naphta de l'invention, les teneurs sont les suivantes :

Teneurs en paraffines, naphtènes et aromatiques
dans la coupe C5-145°C selon le brut

			i + n-P	N	A	
WAF	DALIA	% pds	24,6	72,0	3,4	DALIA
	ODUDU BLEND	%pds	42,0	49,7	8,3	ODUDU BLEND
Arabe léger		%pds	76,9	15,5	7,6	ARAB LIGHT

L'unité de séparation de paraffines de l'étape a) est basée sur des technologies connues et utilisées dans le raffinage et la pétrochimie pour des objectifs voisins, utilisant avantageusement des adsorbants appropriés, tels que de type tamis moléculaires.

Au cours de cette étape, les paraffines s'introduisent dans les pores de l'adsorbant et y sont retenues, tandis que les molécules de plus grosse taille, les précurseurs des dérivés benzéniques et lesdits dérivés, traversent le lit de l'adsorbant. En fonction de l'adsorbant utilisé et des conditions opératoires, les molécules séparées sont les n-paraffines et au moins une partie des paraffines les moins ramifiées, telles que les mono-méthyl-paraffines, les paraffines les plus ramifiées n'étant pas séparées des précurseurs et des dérivés benzéniques. La fraction des paraffines est ensuite récupérée dans une étape de désorption par exemple à l'aide d'un flux d'hydrocarbures légers, comme le n-butane, en opérant à température élevée et à faible pression permettant de l'extraire des pores.

La mise en œuvre de cette technologie peut se faire de manière aisée avec au moins deux lits travaillant en parallèle, l'un en adsorption et l'autre en désorption avec alternance à la fin de chaque cycle. Une autre forme de mise en œuvre fait appel aux technologies dites de « lit mobile simulé » dans la quelle une vanne rotative multivoies de technologie appropriée permet à des différentes zones de la même colonne de travailler simultanément les unes en

adsorption et les autres en désorption. Des exemples typiques de cette dernière technologie sont les procédés connus sous le nom commercial de Molex® (Société UOP) permettant la séparation de paraffines légères linéaires des paraffines ramifiées, et de Parex® (Société UOP) ou Eluxyl® (Société Axens, filiale de IFPEN) qui permettent la séparation de paraxylène à partir d'un mélange des trois isomères différents du xylène.

La séparation de paraffines par tamis moléculaire, outre sa sélectivité, présente l'avantage de ne requérir que de faibles consommations énergétiques. En comparaison, une colonne de distillation présenterait des sélectivités largement inférieures avec des consommations énergétiques très importantes.

Les conditions opératoires de mise en œuvre de tels procédés sont typiques, connues de l'homme du métier du raffinage et de la pétrochimie, et d'une manière générale non spécifiques à l'invention.

La fraction dépourvue en paraffines, ou déparaffinée, est ensuite traitée par une étape de reformage catalytique dans une unité appropriée (étape b)), pour former un reformat riche en composé aromatiques. Dans le contexte de l'invention, la fraction issue de l'étape a) peut contenir, selon les cas et sans être limitatif, quelques pourcents en poids de paraffines, typiquement de l'ordre de 1%-10% ou de 1% à 5% en poids.

D'une manière générale, le reformage catalytique a pour objectif de transformer les précurseurs des dérivés benzéniques en ces dérivés. Les paraffines présentes dans la charge de départ peuvent aussi subir des réactions d'hydrodécyclisation pour produire davantage de composés aromatiques, mais ces réactions sont bien plus lentes et moins complètes que celles de dé-hydrogénation de naphtènes (précurseurs du benzène). Les paraffines peuvent subir un craquage pour produire des hydrocarbures légers du type C1-C4 (gaz de craquage) mais ces réactions sont bien moins intéressantes du point de vue économique, et, de surcroît, chaque molécule de paraffine craquée consomme une molécule de H_2, ce qui diminue le rendement d'hydrogène dans l'unité de reformage.

Par conséquent, la séparation de paraffines en amont de cette étape b), limite la perte en H_2 liée au craquage de ces molécules (hydrocarbures légers C1-C4) et permet de valoriser plus efficacement les paraffines obtenues par exemple en charge d'un vapocraqueur.

En effet, lorsque la charge de départ est concentrée en précurseurs de dérivés benzéniques, la sévérité requise pour une conversion donnée est plus faible, ce qui permet de réduire les réactions de craquage et maximiser le rendement en dérivés benzéniques et en H_2. En même temps, une opération à plus faible sévérité permet d'utiliser des catalyseurs qui peuvent par exemple être moins stables du point de vue désactivation mais qui seront plus sélectifs et actifs au regard de la production de dérivés benzéniques.

Comme indiqué plus haut, on obtient un meilleur rendement en H_2 dans l'unité de reformage. En outre, avec moins de craquage, la pureté du gaz hydrogéné produit est plus importante.

Les paraffines subissent aussi des réactions d'isomérisation au cours de l'étape de reformage catalytique. Ces réactions sont régies par l'équilibre thermodynamique. Dans le produit du reformage ou reformat, les paraffines ramifiées n'ayant pas été séparées dans l'unité de séparation de paraffines et n'ayant pas réagi dans l'unité de reformage catalytique seront à l'équilibre thermodynamique. Typiquement, aux conditions typiques d'opération d'un reformage catalytique, la teneur de n-hexane dans un mélange de paraffines C6 à l'équilibre est de l'ordre de 30-40%. Ceci signifie que des n-paraffines et les paraffines peu ramifiées seront formées à partir des paraffines très ramifiées lorsque les premières sont absentes de la charge envoyée à l'unité de reformage puisqu'elles ont été retirées dans l'unité de séparation de paraffines.

Selon des formes de réalisation très préférées, la coupe naphta est une coupe comprenant une grande majorité de composés en C6 (A6, P6, N6) de manière à optimiser la concentration de précurseurs en dérivés benzéniques, tels que le cyclohexane et le méthyl-cyclopentane.

Les points de coupe typiques sont de l'ordre de 60-90°C (Distillation TBP ou « True Boiling Point »), mais des points de coupe supérieurs à 90°C, par exemple 100-1 10°C, peuvent aussi être considérés pour augmenter la

production de toluène. Dans tous les cas, le point final de cette coupe naphta utilisée selon l'invention est typiquement inférieur à celui d'une coupe naphta typique alimentant une unité de reformage catalytique, généralement 140-160°C, ce qui conduit à une désactivation du catalyseur plus faible par formation de coke beaucoup moins importante. On peut tirer profit de cet avantage par exemple en augmentant la sévérité de la réaction et favoriser ainsi la production de dérivés benzéniques. Un point final moins élevé implique aussi moins de craquage provenant des molécules lourdes, ce qui évite la consommation d'hydrogène liée à ce craquage.

L'unité de reformage comprend classiquement au moins un réacteur contenant un catalyseur approprié classiquement utilisé en reformage. De tels catalyseurs peuvent être ceux disponibles auprès des Sociétés Axens ou UOP notamment sur leur site internet. L'unité de reformage comprend également une unité de fractionnement servant à séparer les différents produits à la sortie du réacteur. Ce catalyseur est très sensible à la présence de produits sulfurés et azotés, aussi la charge de reformage doit présenter des teneurs limitées en soufre, azote et leurs dérivés, ou n'affectant pas l'activité du catalyseur.

La réaction est effectuée habituellement sous pression de 3 à 20 bars typiquement et à haute température, typiquement de l'ordre de 450 à 550°C, avec production d'hydrogène venant des molécules naphténiques. De telles conditions opératoires sont connues de l'homme du métier et par exemple détaillées dans les manuels techniques édités au nom de Jean-Pierre Wauquier (Le Raffinage du Pétrole- Editions Technip) et Pierre Wuithier (Raffinage et Génie chimique - Editions Technip). D'une manière générale, on peut se référer aux contenus de ces manuels chaque fois que pour la mise en œuvre de l'invention, on a besoin de déterminer des conditions opératoires qui ne sont pas spécifiques à l'invention et qui ne sont pas spécifiées dans ce qui suit.

Le reformat ainsi obtenu (étape b)) est ensuite envoyé dans une unité de séparation des composés aromatiques pour l'obtention de la coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène (étape c)).

La séparation ou extraction des composés aromatiques avec pour charge le reformat obtenu à l'étape b), le cas échéant en mélange avec des charges d'autres origines, notamment des essences de pyrolyse riches en précurseurs de benzène, permet d'obtenir un produit concentré en aromatiques et un raffinât plus ou moins riche en précurseurs de benzène (essentiellement molécules naphténiques).

De préférence, les charges de départ riches en composés aromatiques (teneur en composés aromatiques supérieure à environ 20-30% en poids d'aromatiques, de préférence supérieures à 30% en poids, et ayant une teneur en paraffines inférieure à celle des coupes naphtas introduites à l'étapes a), entreront dans le schéma de l'invention directement à l'unité de séparation des composés aromatiques (étape c)), ce qui permet d'une part de diminuer les débits aux autres unités avec conséquences évidentes dans la taille et dans la consommation énergétique de celles-ci, mais aussi d'améliorer la production de composés aromatiques dans le reformeur liée au fait que la réduction de la teneur d'aromatiques dans la charge favorise sa production par l'effet des équilibres thermodynamiques.

Le raffinât provenant de l'unité de séparation des composés aromatiques (étape c)), riche en précurseurs de composés aromatiques et contenant des paraffines résiduelles, est recyclé vers l'unité de reformage catalytique (étape b)) ou, préférentiellement selon l'invention, vers l'unité de séparation de paraffines (étape a)), selon la teneur en paraffines de ce raffinât. Des dispositifs spécifiques, tels que des lavages, des pièges, et des hydrotraitements, doivent être mis en place pour retirer les traces du solvant utilisé dans la séparation des composés aromatiques qui peuvent nuire à l'adsorbant, tel que les tamis moléculaires, mis en œuvre de préférence dans l'unité de séparation de paraffines ou aux catalyseurs du reformage catalytique.

L'unité de séparation de composés aromatiques de l'étape c) est basée sur des technologies d'extraction, telles que extraction liquide-liquide ou de distillation extractive amplement connues dans l'industrie. Le solvant utilisé ayant une grande affinité pour les molécules aromatiques, on obtient ainsi une coupe pétrolière aromatique enrichie en benzène, mais qui peut aussi contenir du toluène et/ou autres aromatiques déjà contenus dans la charge de départ fraîche ou formés dans le reformeur catalytique. Selon les compositions des charges et fractions entrant et sortant selon le procédé et des composés à

produire, des colonnes de fractionnement sont à prévoir en amont ou en aval de l'unité de séparation des composés aromatiques.

La séparation des composés aromatiques après le reformage catalytique (étape b)) permet d'obtenir un produit concentré en composés benzéniques et, avantageusement, un raffinât riche en précurseurs des composés benzéniques.

La séparation de paraffines selon l'étape a) permet de réduire les quantités à recycler et d'obtenir un raffinât plus concentré en précurseurs de composés aromatiques, ce qui, d'une part, améliore sensiblement la productivité de ces dérivés et, d'autre part, réduit la consommation énergétique.

Selon une forme de réalisation optimisée, le procédé comprend une étape supplémentaire préférentielle, étape d), de recyclage d'un raffinât provenant de l'unité de séparation des composés aromatiques (étape c)), vers l'unité de séparation des paraffines de l'étape a).
Cette étape d) est mise en œuvre par le biais de dispositifs spécifiques, incluant notamment des lavages, des pièges, des hydrotraitements, lesquels doivent être très avantageusement agencés pour éliminer les traces du solvant utilisé dans la séparation des composés aromatiques et qui peuvent affecter la fonctionnalité de l'adsorbant par exemple tel que mis en œuvre à l'unité de séparation de paraffines (étape a)) ou celle des catalyseurs préférentiellement mis en œuvre à l'étape de reformage catalytique (étape b)).
La mise en œuvre de cette étape d) ne requiert plus nécessairement un système de purge sur le raffinât issu de l'étape de séparation (étape c), ce qui empêche la perte d'une partie des précurseurs de composés aromatiques, le flux de la fraction de paraffines concentré issu de l'étape a) faisant office de purge « sélective ».
La quantité de raffinât recyclé au reformeur est bien inférieure à celle du raffinât obtenu par les procédés classiques, ne mettant pas en œuvre l'étape a) amont, puisqu'elle est appauvrie en paraffines. Ceci aura un impact important sur la taille requise pour les différentes unités mais aussi sur le bilan énergétique du procédé.

Le procédé de l'invention peut comprendre en outre, pour fournir un schéma intégré de raffinage-pétrochimie, une étape e) de recyclage de la fraction des

paraffines issue de l'étape a) vers une unité de vapocraquage où elle est très avantageusement utilisée pour la production d'oléfines et d'au moins une coupe d'essence de pyrolyse, dite fraction « pygas », riche en composés aromatiques. En effet, grâce à l'invention, le recyclage de certaines paraffines vers un vapocraqueur, en entrée, permet d'augmenter le rendement de la production en benzène mais aussi en oléfines telles que l'éthylène, le propylène et le butadiène qui sont des produits valorisâmes. Par ailleurs, la production de composés aromatiques du procédé global est ainsi accrue. Cette unité de vaporeformage ou vapocraquage peut également recevoir d'autres charges provenant d'autres coupes naphtas en vue de leur traitement.

En variante avantageuse, le procédé comprend après l'étape e), une étape f) d'envoi de la coupe d'essence de pyrolyse produite au vapocraqueur vers l'étape c) du procédé, en complément du reformat issu de l'étape b), avantageusement de façon concomitante avec le traitement d'une coupe naphta débutant par l'étape a).
Dans ce cas, cette mise en œuvre est avantageuse, car la coupe d'essence de pyrolyse est appauvrie en paraffines et riche en précurseurs de dérivés benzéniques et en composés benzéniques.

Selon des formes de réalisation préférées, lorsqu'une première coupe naphta, en tant que charge de départ contient une quantité en composés aromatiques supérieure à au moins 30% en poids par rapport au poids total de la coupe et une teneur en paraffines inférieure à celle de la coupe naphta qu'on envoie à l'unité de séparation des composés aromatiques, telle qu'une coupe naphta ex-vaporeformateur, ladite première coupe naphta est introduite directement à l'étape c) du procédé, concomitamment avec le traitement d'une coupe naphta débutant par l'étape a).

Ce dernier mode de réalisation offre l'avantage, d'une part, de diminuer les débits des charges de départ à traiter aux autres unités (de séparation des paraffines et/ou des dérivés benzéniques) avec des conséquences bénéfiques dans les dimensions des unités et dans la consommation énergétique qui seront diminuées, et, d'autre part, d'améliorer la production des dérivés benzéniques dans l'unité de reformage, ce qui est lié au fait que la réduction de la teneur des dérivés benzéniques dans la charge de départ favorise sa production grâce aux équilibres thermodynamiques.

En variante, lorsqu'on peut disposer en tant que charge de départ d'une coupe naphta qui comprend une teneur élevée en précurseurs de dérivés benzéniques et une teneur négligeable en paraffines (n-paraffines et/ou paraffines ramifiées), c'est-à-dire inférieure à celle qu'on envoie à l'étape a), celle-ci est avantageusement introduite directement à l'étape b) du procédé, également concomitamment avec le traitement d'une coupe naphta débutant par l'étape a). Une telle coupe est par exemple la coupe naphta de type hydrocraquage. Cette variante présente les mêmes avantages que ceux décrits précédemment.

L'invention concerne également un dispositif ou ensemble de procédés (ou encore appelé schéma (ou enchaînement de procédés) intégré de raffinage-pétrochimie) pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Ce dispositif est agencé pour la production d'une coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène, à partir d'une coupe naphta comprenant des paraffines, des composés aromatiques et des précurseurs desdits composés aromatiques, comprenant successivement les unités de production et/ou traitement suivants :

a) une unité de séparation des paraffines agencée pour séparer les paraffines à partir de la coupe naphta,

b) une unité de reformage catalytique conformée pour traiter la fraction dépourvue en paraffines obtenue à l'étape a), pour former un reformat riche en composés aromatiques, et

c) une unité de séparation des composés aromatiques conformée pour séparer les composés aromatiques issus dudit reformat de l'étape b), pour l'obtention de la coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène.

Le dispositif de production de coupe pétrolière enrichie en benzène comportant l'enchaînement des trois unités selon l'invention permet d'augmenter les performances de production, notamment l'augmentation du rendement en composés aromatiques et de préférence en coupe pétrolière aromatique enrichie en benzène, et également en H_2 ;

- l'absence de surcoûts d'investissement liés par la possibilité de mise en œuvre d'unités existantes (pas de nouvelle technologie nécessaire) ;

- l'amélioration de l'efficacité énergétique comme cela a déjà été décrit précédemment, et
- la flexibilité d'adaptation aux capacités des unités existantes, en mettant à profit leur adaptabilité à des variations de composition des coupes naphta en entrée ou à un élargissement de la provenance desdites coupes, avec un impact limité sur les modes opératoires et la sévérité.

Cet enchaînement permet d'optimiser la taille des unités, les coûts d'investissement ainsi que l'efficacité énergétique du schéma.

Avantageusement, le dispositif comprend en outre une unité de vapo-reformage couplée en sortie de l'unité de séparation des paraffines et dont la coupe « pygas » produite est traitée dans l'unité de séparation de composés aromatiques puis dans l'unité de séparation des paraffines, pour finalement être envoyée en alimentation supplémentaire à l'unité de reformage catalytique.

De préférence, le dispositif comprend en outre une unité d'hydrodéalkylation couplée en sortie de l'unité de séparation des composés aromatiques et conçue pour transformer le toluène en benzène.

Cet agencement permet la récupération et le traitement de la fraction des paraffines séparées à l'étape (a) dans l'unité de vapo-reformage (ou vapo-craquage), où elle est très avantageusement utilisée pour la production d'une coupe d'essence de pyrolyse, fraction « pygas », riche en dérivés benzéniques, et d'oléfines valorisâmes avec un meilleur rendement.
La production de dérivés benzéniques, et notamment des composés aromatiques, et avantageusement de la coupe pétrolière aromatique enrichie en benzène, du schéma global est ainsi accrue.

L'invention est maintenant décrite en référence aux dessins annexés, non limitatifs, dans lesquels :
- la Fig. 1 est une vue schématique simplifiée d'un dispositif de production d'une coupe benzène de grande pureté, et un procédé associé, selon une forme préférée de mise en œuvre, c'est-à-dire que cette figure représente le schéma intégré global selon l'invention,

- la Fig. 2 est une vue schématique avec bilans matière, hydrogène, et énergétique d'un dispositif selon l'état de la technique de type reformeur centré sur une charge C6, couplé à un vapocraqueur et une extraction ou séparation (extracteur ou séparateur) de composés aromatiques traitant l'essence de pyrolyse et le reformat ;
- la Fig. 3 est une vue schématique selon une variante avec bilans matière, hydrogène, et énergétique d'un dispositif de type reformeur centré sur une charge C6, couplé à un vapocraqueur et une extraction ou séparation (extracteur ou séparateur) de composés aromatiques traitant le reformat et l'essence de pyrolyse, avec recyclage du raffinât ex-séparation (ex-extraction) de composés aromatiques au reformeur ;
- la Fig. 4 est une vue schématique avec bilans matière, hydrogène, et énergétique d'un dispositif selon l'invention de type reformeur centré sur une charge C6 préalablement séparée des paraffines qu'elle contient, couplé à un vapocraqueur et une extraction ou séparation (extracteur ou séparateur) de composés aromatiques traitant le reformat et l'essence de pyrolyse, avec recyclage du raffinât ex-séparation (ex-extraction) de composés aromatiques en amont de la séparation des paraffines ; et
- la Fig. 5 est une vue schématique avec bilans matière, hydrogène, et énergétique d'un dispositif selon l'invention de type reformeur centré sur une charge C6 préalablement séparée des paraffines qu'elle contient, couplé à un vapocraqueur et une extraction ou séparation (extracteur ou séparateur) de composés aromatiques traitant le reformat et l'essence de pyrolyse, avec recyclage du raffinât ex-séparation (ex-extraction) de composés aromatiques en amont de la séparation des paraffines, auquel on a ajouté une unité d'hydrodéalkylation du toluène, cette figure 5 correspondant au schéma simplifié de la figure 1.

La Fig.1 montre un schéma d'une forme de réalisation préférée de l'invention. On envoie une charge naphta de départ 2 correspondant à une coupe C6 d'un naphta typique de distillation directe, dit naphta SR, comprenant du benzène (A6), du cyclohexane (N6) en tant que précurseur de benzène et de type naphtène, et des paraffines en C6 (P6) vers l'unité de séparation des paraffines (a) 10. Les paraffines séparées (n-paraffines, certaines paraffines ramifiées) 11 sont envoyées vers l'unité de vaporeformage ou vapocraquage (e) 40, généralement une unité de pétrochimie, produisant des oléfines telles

que de l'éthylène, du propylène et analogue, et une coupe d'essence de pyrolyse 41, ou fraction « pygas » riche en aromatiques et en naphtènes, qui est ensuite envoyée vers l'unité de séparation des composés aromatiques (c) 30 pour extraire le benzène et le toluène.

Lorsqu'on dispose d'une coupe naphta qui comprend une teneur élevée en précurseurs de composés aromatiques, tel que du cyclohexane, et une faible teneur en n-paraffines et/ou en paraffines ramifiées, celle-ci est avantageusement introduite directement à l'étape b) du procédé. Ce cas n'est pas représenté à la figure 1 mais est illustré à la figure 3. Autrement dit, à cette occasion, l'étape a) de séparation de paraffines est omise.

La fraction appauvrie en paraffines C6 12 ex-unité de séparation (a) 10 est ensuite envoyée vers l'unité de reformage (b) 20. Cette étape permet la production d'un reformat 23, d'hydrogène 21 et de gaz de craquage 22.

Le reformat 23 subit ensuite dans l'unité de séparation de composés aromatiques (c) 30, une extraction de sorte que l'on récupère une coupe pétrolière enrichie en benzène 31. L'unité (c) 30 comprend, selon les cas, des charges ou fractions entrant vers et sortant de cette unité 30, en amont ou en aval des unités de fractionnement appropriées. Celles-ci sont représentées à la figure 4. Cette étape c) permet également la production d'un raffinât 32 riche en précurseurs de composés aromatiques et comprenant, le cas échéant, des quantités variables de paraffines. Ce raffinât 32 (d) est recyclé vers l'unité de séparation des paraffines (a) 10. Dans le schéma représenté, en sortie de l'unité de séparation des composés aromatiques 30, est placé un système de purge 33 afin d'évacuer, au besoin, une partie du raffinât 32.
A l'étape c), en sortie de l'unité (c) 30, on produit aussi du toluène 35, en moindre mesure, que l'on peut, dans le but visé par l'invention de produire du benzène, maximiser et diriger vers une unité d'hydrodéalkylation dite HDA, 50, de conception et d'opération connues de l'homme du métier. En sortie de l'unité 50, on récupère du benzène quasiment pur et également un peu d'essence qu'on envoie au « pool » essence 60.

L'unité de vaporeformage (e) 40 reçoit également d'autres charges naphta 43 en vue de leur traitement dans cette unité, à titre principal. Les autres produits

42 issus de cette étape, de type majoritairement oléfiniques, sont ensuite récupérés en vue de leur valorisation de manière distincte.

Lorsque la coupe naphta 3 contient déjà une quantité de composés aromatiques de départ importante (environ au moins 30% en poids), celle-ci est envoyée directement (f) vers l'unité de séparation des composés aromatiques (c) 30 en même temps que la coupe pygas 41.

Exemple 1 en référence aux figures 1 et 4 :

La coupe naphta 2 de l'exemple est envoyée vers l'unité de séparation des paraffines (a) 10, à raison de 60 $T.h^{-1}$. La coupe naphta contient 2% poids de benzène, 8,6% poids de précurseur naphténique en C6, et 27,5% poids de paraffines en C6.

La fraction appauvrie en paraffines 12 ne contient plus de paraffines en C6, ou, à tout le moins, des quantités faibles.

La fraction appauvrie en paraffines 12 est ensuite envoyée vers l'unité de reformage (b) 20. Cette étape permet la production du reformat 23 comprenant 4,3% poids de naphtènes en C6 et 21,2% poids de benzène. En outre, il est récupéré 1,2 $T.h^{-1}$ d'hydrogène 21.

Le reformat 23 subit ensuite, dans l'unité de séparation de benzène (c) 30, une extraction de sorte que l'on récupère une coupe benzène 31, pour un débit de 24,8 $T.h^{-1}$. Le raffinât 32 comprend 20,5% poids de naphtènes en C6. Ce raffinât 32 est recyclé (d) vers l'unité de séparation des paraffines (a) 10.

Par comparaison, une telle coupe naphta est traitée sans l'étape amont de séparation de paraffines.

Le reformat 23 contient alors 1,9% poids de naphtènes en C6, 13,4% poids de benzène et 24,5% poids de paraffines en C6. En outre, il est récupéré 1,5 $T.h^{-1}$ d'hydrogène 21 et 26,5 $T.h^{-1}$ de gaz de craquage.

Le reformat 23 subit ensuite dans l'unité de séparation de benzène (c) 30, une extraction de sorte que l'on récupère une coupe benzène 31, à hauteur de 24,2 $T.h^{-1}$. Le raffinât 32 comprend 8,2% poids de naphtènes en C6 et 38,9% poids de paraffines en C6, pour un débit de 53,6 $T.h^{-1}$. Une partie du raffinât

32 peut être purgé par un système de purge 33 pour limiter la quantité recyclée (d) vers l'unité de séparation des paraffines (a) 10.

Exemple 2 en référence à la figure 5:

L'intérêt des trois schémas représentés aux figures 2 à 4, et notamment de la figure 5 qui illustre une variante de réalisation de la figure 4 (ajout de l'unité d'HDA 50 selon figure 1), est d'illustrer les variations des bilans matières (ou encore flux de matières dans chaque schéma) pour ce qui concerne le benzène et l'hydrogène produits, ainsi que les variations des bilans énergétiques associés. Le schéma de la figure 2 représente un état de la technique, celui de la figure 3 un schéma intermédiaire, et celui de la figure 4, la forme de réalisation préférée de l'invention.

Ces schémas sont explicites, car ils sont directement lisibles et compréhensibles pour l'homme du métier. Ils ne seront pas décrits en détail. D'une manière générale, certains avantages de l'invention peuvent être tempérés par les tailles relatives des unités, par exemple le vapocraqueur est une unité prépondérante en matière de consommation énergétique et le Demandeur n'a pas cherché à optimiser la taille de cette unité.

La comparaison du schéma de production formant dispositif global intégré, selon l'invention, tel qu'illustré à la figure 5, avec celui de l'art antérieur tel que celui illustré à la figure 2, montre principalement :

- un gain de 62% en récupération de benzène ;

- une diminution de 8% de la consommation en énergie, repérée par « duty » sur le schéma de la figure 5.

Exemple de base de la figure 2 : Etat de la technique

Dans un site comprenant un reformeur et un vapocraqueur et une extraction d'aromatiques, on dispose de deux sources de benzène : l'essence de pyrolyse ex-vapocraqueur (pygas) et le naphta reformé.

Dans le but de maximiser la production de benzène, on produit une charge reformeur centrée sur les C6. En fonction de la nature des bruts traités à la distillation, la charge contient plus ou moins de paraffines. Cette coupe est

traitée au reformeur. Le reformât ainsi produit est envoyé à la séparation d'aromatiques, réalisée notamment par extraction, à l'instar de l'essence de pyrolyse du vapocraqueur. Cette extraction comprend une première étape de fractionnement pour enlever les C5- et une seconde étape pour produire une coupe C6 et une coupe C7+. La teneur en toluène dans la coupe C6 est ajustée dans cette seconde étape pour satisfaire le marché toluène du complexe.

La coupe C5- est envoyée comme charge au vapocraqueur. De la coupe C6 sont séparés les aromatiques et les non-aromatiques (raffinât). Les aromatiques sont traités en distillation pour produire le benzène et le toluène aux spécifications. La coupe C7+ qui contient quant à elle une certaine quantité de toluène est envoyée dans le pool essence.

Exemple avec recyclage du raffinât de la figure 3

Si on s'intéresse au raffinât issu de la séparation de composés aromatiques, on constate qu'il contient une quantité non négligeable de naphtènes en C6 (cyclohexane et méthylcyclopentane) qui sont envoyés au vapocraqueur. L'intérêt est de récupérer ce potentiel en envoyant cette coupe au reformeur. On maintient la même production de toluène pour satisfaire les besoins du marché en ce composant.

Par l'effet du recyclage, la quantité qui est recyclée augmente par rapport à la situation du cas de base. Cela engendre une augmentation des quantités d'énergie à mettre en œuvre, d'une part pour le reformeur, mais également pour le fractionnement et l'extraction. Au vapocraqueur, la charge est diminuée ce qui entraîne une moindre consommation d'énergie.

L'augmentation du traitement au reformeur permet d'augmenter la production d'hydrogène et benzène de respectivement 34% et 9%, mais en y consacrant beaucoup plus d'énergie et en augmentant la coupe C7+ vers le pool essence, mais également le craquage des paraffines dans le reformeur, produisant des C1-C4 de moindre valeur.

Exemple avec recyclage du raffinât et séparation des paraffines de la figure 4

En adjoignant une unité de séparation des paraffines en amont du reformeur, on produit une coupe « Paraffines » qui sera traitée au vapocraqueur et une coupe « Naphtènes et Aromatiques » dirigée vers le reformeur. Les paraffines

très ramifiées restent dans la coupe « Naphtènes et Aromatiques ». Ainsi, on s'affranchit du craquage des paraffines au reformeur (qui consomme de l'H_2), tout en récupérant le potentiel naphténique du raffinât de l'extraction des aromatiques.

Par rapport au cas précédent de la figure 3, on augmente encore la production de benzène, tout en consommant beaucoup moins d'énergie. La place libérée au reformeur peut permettre de traiter une charge riche en naphtènes et pauvre en paraffines. Le recyclage vers le vapocraqueur (coupe C5- et Paraffines) permet d'augmenter la production des oléfines, qui avait baissé dans le cas précédent.

Exemple avec recyclage du raffinât, séparation des naphtènes et des aromatiques et hydrodéalkylation (HDA) du toluène de la figure 5 qui représente la forme de réalisation très préférée de l'invention

Afin d'optimiser la production du benzène, on peut s'intéresser au potentiel du toluène. Lors de la séparation coupe C6/coupe C7, on contrôle la quantité de toluène qui sera traitée au niveau de la séparation des composés aromatiques. Si on ajuste le point de coupe pour récupérer la totalité du toluène, on envoie une partie des C8 non aromatiques vers la séparation par extraction. Il faut prendre garde à ne pas laisser passer les xylènes qui risquent de poser problème lors de la séparation benzène/toluène pour atteindre les spécifications de pureté du toluène, car ils ne seront pas séparés.

Le raffinât nécessite d'être fractionné pour en éliminer la fraction C8+ qui craquera au reformeur. La fraction C8+ sera envoyée au pool essence. En traitant le toluène pur en hydrodéalkylation on produit du benzène en limitant le craquage des impuretés. Le traitement HDA du toluène consomme cependant de l'H_2.
Au final, on augmente beaucoup la production de benzène, tout en baissant la dépense énergétique ainsi que la quantité de molécule destinée au pool essence.

Le procédé selon l'invention évite le recyclage et la présence systématique de paraffines au cours du traitement ce qui permet d'optimiser le rendement global du procédé ou schéma intégré. Le raffinât est entièrement recyclé vers

l'unité de séparation des paraffines. Un intérêt majeur du schéma formant dispositif tel que décrit par le Demandeur est la flexibilité conférée pour l'injection des charges qui est possible en différents points d'entrée du schéma choisi selon la composition desdites charges de départ.

En résumé, l'invention propose un procédé et un dispositif pour optimiser la production de benzène en raffinerie, à partir d'une charge de départ, qui comprend des moyens pour :

- séparer les paraffines, n-paraffines et les paraffines ramifiées, dans une unité de séparation des paraffines,
- envoyer la coupe issue de cette séparation qui est riche en composés aromatiques et en naphtènes dans une unité de reformage catalytique,
- envoyer la coupe aromatique issue de cette unité de reformage catalytique dans une unité de séparation des composés aromatiques,

ce dispositif étant conçu pour que les n-paraffines et les paraffines ramifiées issus de l'unité de séparation des paraffines soient recyclées comme charge d'un vapocraqueur dont la coupe d'essence de pyrolyse produite est envoyée dans l'unité de séparation des composés aromatiques et pour que le flux de naphtènes issu de l'unité de séparation des composés aromatiques, qui n'a pas réagi dans l'unité de reformage catalytique soit recyclé en charge complémentaire de l'unité de séparation des paraffines.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'une coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène (31), à partir d'au moins une coupe naphta (2) comprenant des paraffines, des composés aromatiques et des précurseurs desdits composés aromatiques, comprenant les étapes consistant à :

a) séparer les paraffines à partir de la coupe naphta (2) dans une unité de séparation des paraffines (10),

b) traiter par reformage catalytique la fraction dépourvue en paraffines obtenue à l'étape a) dans une unité de reformage catalytique (20), pour former un reformat (23) riche en composés aromatiques, et

c) séparer les composés aromatiques issus dudit reformat de l'étape b) dans une unité de séparation des composés aromatiques (30), pour l'obtention de la coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène (31).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la coupe pétrolière aromatique (31) contient du benzène, du toluène ou un mélange de ces deux composants.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la coupe naphta (2) est une coupe pétrolière produite par distillation directe, par conversion, un naphta de pyrolyse issu d'un vapocraquage, ou l'effluent du fond d'un dé-iso-hexaniseur d'une unité d'isomérisation.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape a) de séparation des paraffines met en œuvre des adsorbants du type tamis moléculaire.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d) supplémentaire de recyclage d'un raffinât (32) provenant de l'unité de séparation des aromatiques (30) (étape c)), vers l'entrée de l'unité de séparation des paraffines (10) de l'étape a).

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape e) de recyclage de la fraction (11) des paraffines issue de l'étape a) vers une unité de vapocraquage (40) pour la production d'au moins une coupe d'essence de pyrolyse (41).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on produit complémentairement des oléfines (42) en sortie du vapocraqueur (40).

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il comprend après l'étape e), une étape f) d'envoi de la coupe d'essence de pyrolyse (41) vers l'étape c), en complément du reformat (23) issu de l'unité de reformage catalytique (20).

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel, lorsqu'une première coupe naphta (3) contient une quantité en composés aromatiques supérieure à au moins 30% en poids par rapport au poids total de la coupe et une teneur en paraffines inférieure à celle de la coupe naphta qu'on envoie à l'unité (10) de séparation des composés aromatiques ladite première coupe naphta (3) est introduite directement à l'étape c) du procédé, concomitamment avec le traitement d'une coupe naphta (2) débutant par l'étape a).

10. Dispositif pour la production d'une coupe pétrolière aromatique comprenant au moins 95% en poids de benzène (31), à partir d'au moins une coupe naphta (2) comprenant des paraffines, des composés aromatiques et des précurseurs desdits composés aromatiques, comprenant successivement les unités de production et/ou de traitement suivantes :

a) une unité de séparation des paraffines (10) agencée pour séparer les paraffines à partir de la coupe naphta (2),

b) une unité de reformage catalytique (20) conformée pour traiter la fraction dépouvue en paraffines obtenue à l'étape a), pour former un reformat (23) riche en composés aromatiques, et

c) une unité de séparation des composés aromatiques (30) conformée pour séparer les composés aromatiques issus dudit reformat (23) de l'étape b), pour l'obtention de la coupe pétrolière comprenant au moins 95% en poids de benzène (31).

11. Dispositif selon la revendication 10, comprenant en outre une unité de vapocraquage (40) couplée en sortie de l'unité de séparation des paraffines (10).

12. Dispositif selon l'une des revendications 10 et 11, comprenant en outre une unité d'hydrodéalkylation (50) couplée en sortie de l'unité de séparation des composés aromatiques (30) et conçue pour transformer le toluène (35) en benzène (31).

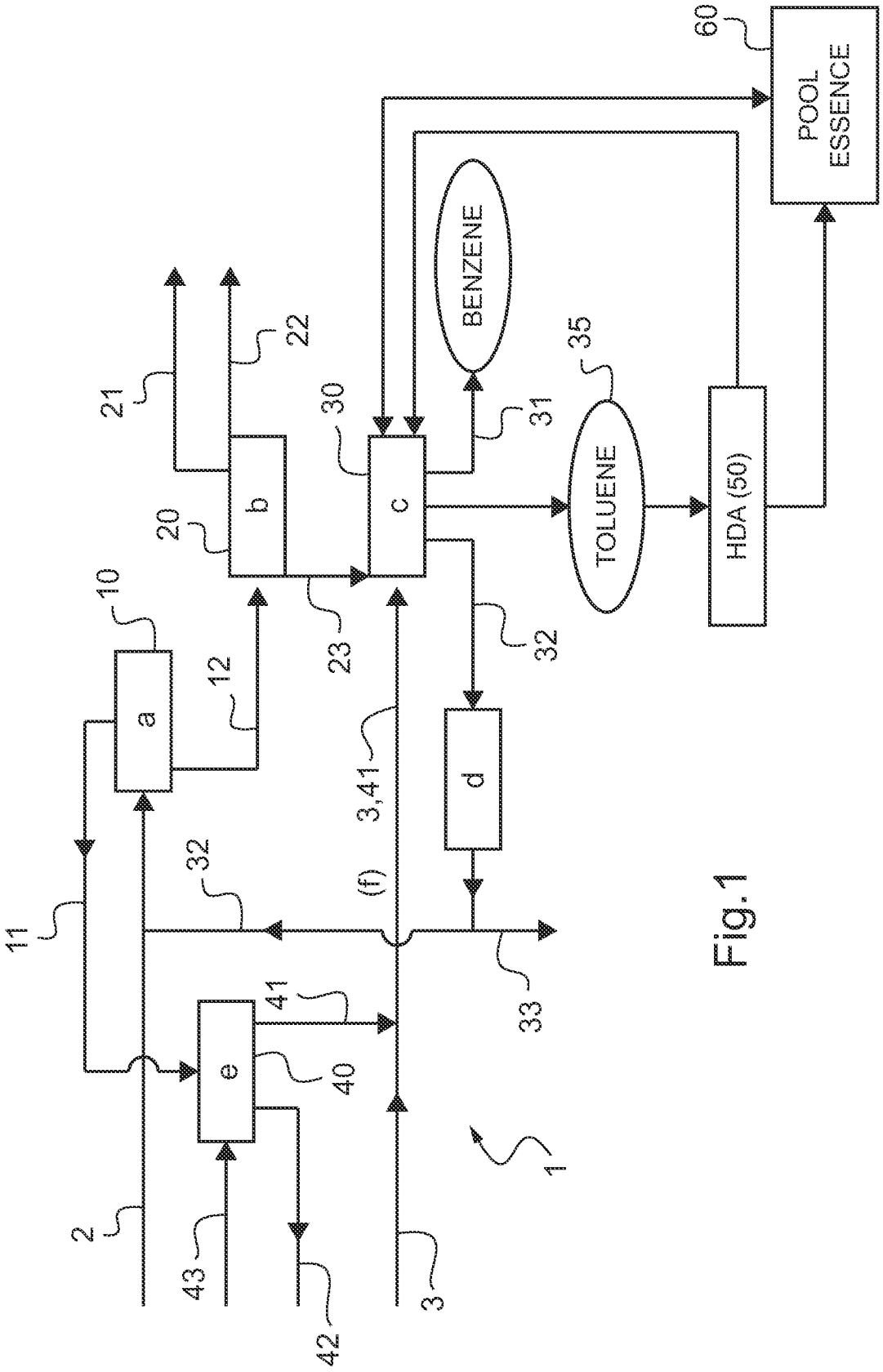

60
POOL ESSENCE
BENZENE
35
TOLUENE
HDA (50)
21
22
30
31
20
b
c
10
a
12
23
32
3,41
d
(f)
32
11
41
33
e
40
1
2
43
42
3

Fig.1

FIG.2

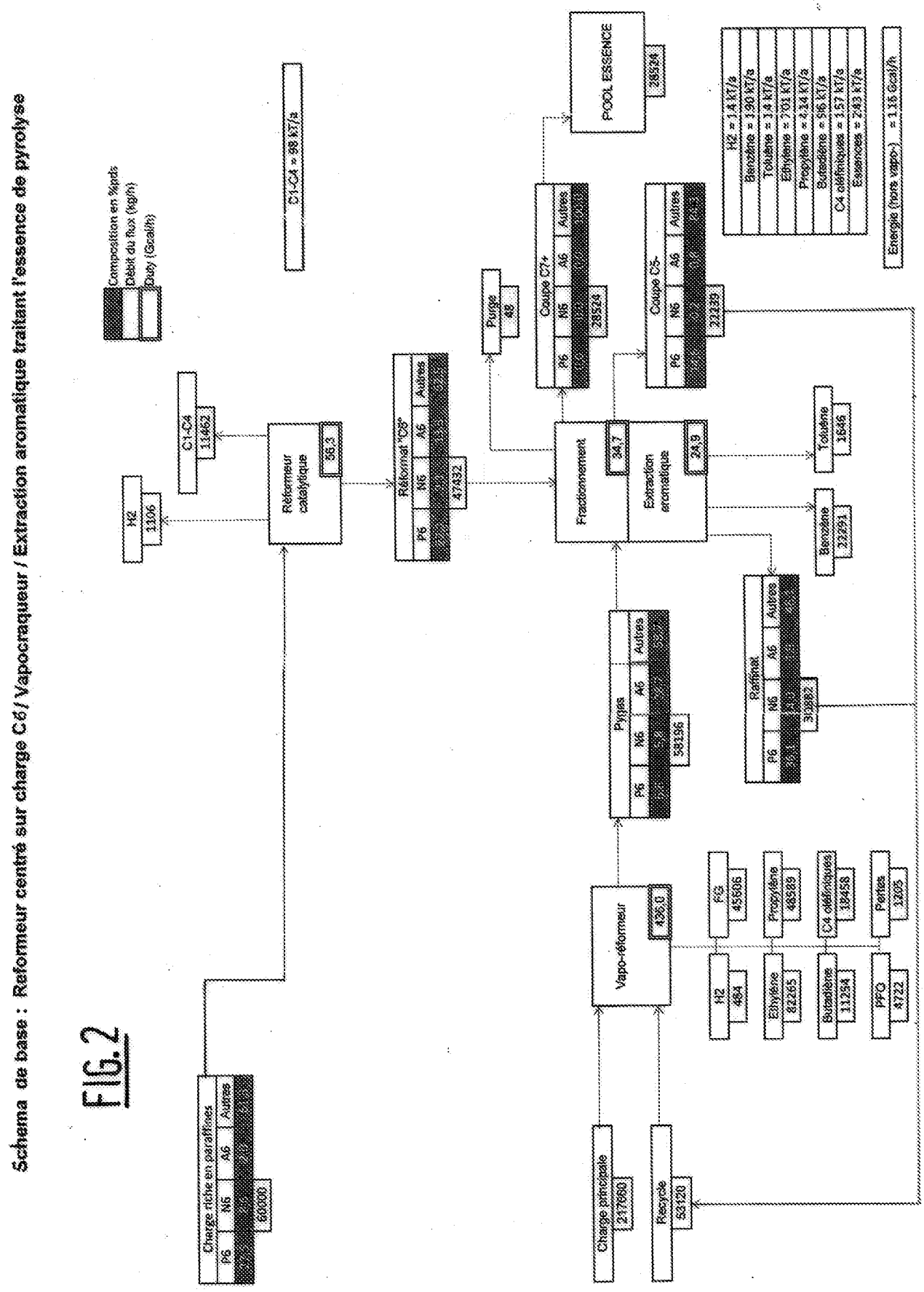
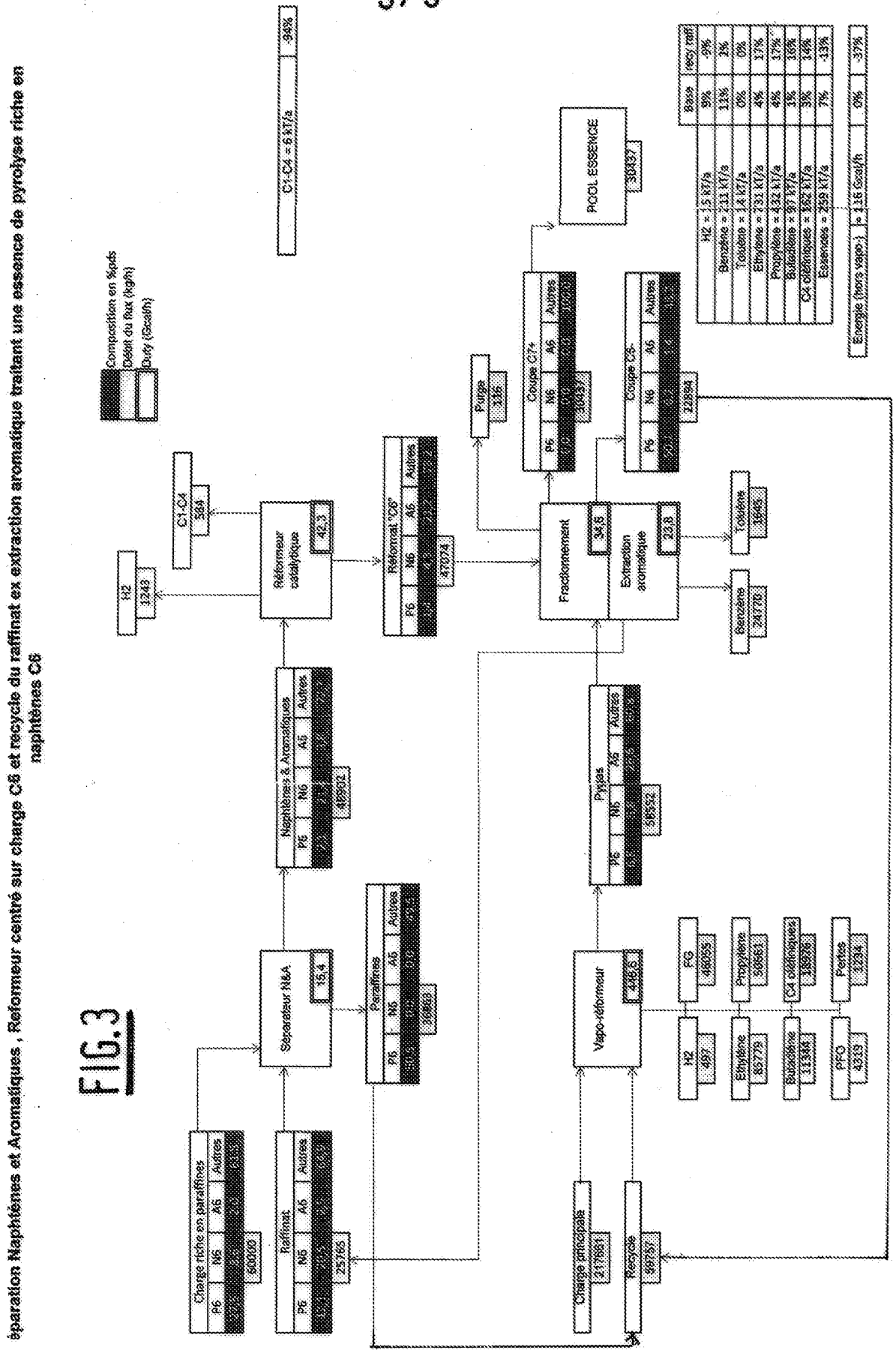

Schema de base : Reformeur centré sur charge C6 / Vapocraqueur / Extraction aromatique traitant l'essence de pyrolyse
Composition en %pds
Débit du flux (kg/h)
Duty (Gcal/h)
C1-C4 = 98 kT/a
H2 = 14 kT/a
Benzène = 190 kT/a
Toluène = 34 kT/a
Ethylène = 701 kT/a
Propylène = 414 kT/a
Butadiène = 96 kT/a
C4 oléfiniques = 157 kT/a
Essences = 243 kT/a
Energie (hors vapo-) = 116 Gcal/h
Charge riche en paraffines
P6
N6
A6
Autres
60300
H2
1106
C1-C4
11462
Réformeur catalytique
56.3
Réformat "C6"
47432
Purge
48
Coupe C7+
28524
POOL ESSENCE
38324
Coupe C5-
33339
Fractionnement
34.7
Extraction aromatique
24.9
Toluène
1646
Benzène
33391
Raffinat
31882
Pygas
58136
Vapo-réformeur
426.0
FG
45686
Propylène
48589
C4 oléfiniques
18458
Pertes
1805
H2
464
Ethylène
82265
Butadiène
11234
PFO
4722
Charge principale
217680
Recycle
83120

FIG.3


éparation Naphtènes et Aromatiques , Reformeur centré sur charge C5 et recycle du raffinat ex extraction aromatique traitant une essence de pyrolyse riche en naphtènes C6
Composition en %pds
Débit du flux (kg/h)
Duty (Gcal/h)
C1-C4 = 6 kT/a
9486
Charge riche en paraffines
P6
N6
A6
Autres
60000
Raffinat
25765
Séparateur N&A
15.4
Naphtènes & Aromatiques
49502
Paraffines
16869
Reformeur catalytique
42.3
H2
1249
C1-C4
569
Réformat "C6"
47074
Purge
135
Fractionnement
34.8
Extraction aromatique
23.8
Coupe C7+
Coupe C5-
21834
Toluène
1845
Benzène
24728
Pygas
56552
Vapo-réformeur
446.6
Charge principale
217661
Recycle
69737
H2
497
PG
48035
Propylène
38661
Ethylène
85779
C4 oléfiniques
18978
Butadiène
11344
Pertes
2234
PFO
4319
RODL ESSENCE
30837
Base
recy raff
H2 = 1.5 kT/a
Benzène = 111 kT/a
Toluène = 141 kT/a
Ethylène = 331 kT/a
Propylène = 432 kT/a
Butadiène = 97 kT/a
C4 oléfiniques = 162 kT/a
Essences = 259 kT/a
Energie (hors vapo-) = 116 Gcal/h

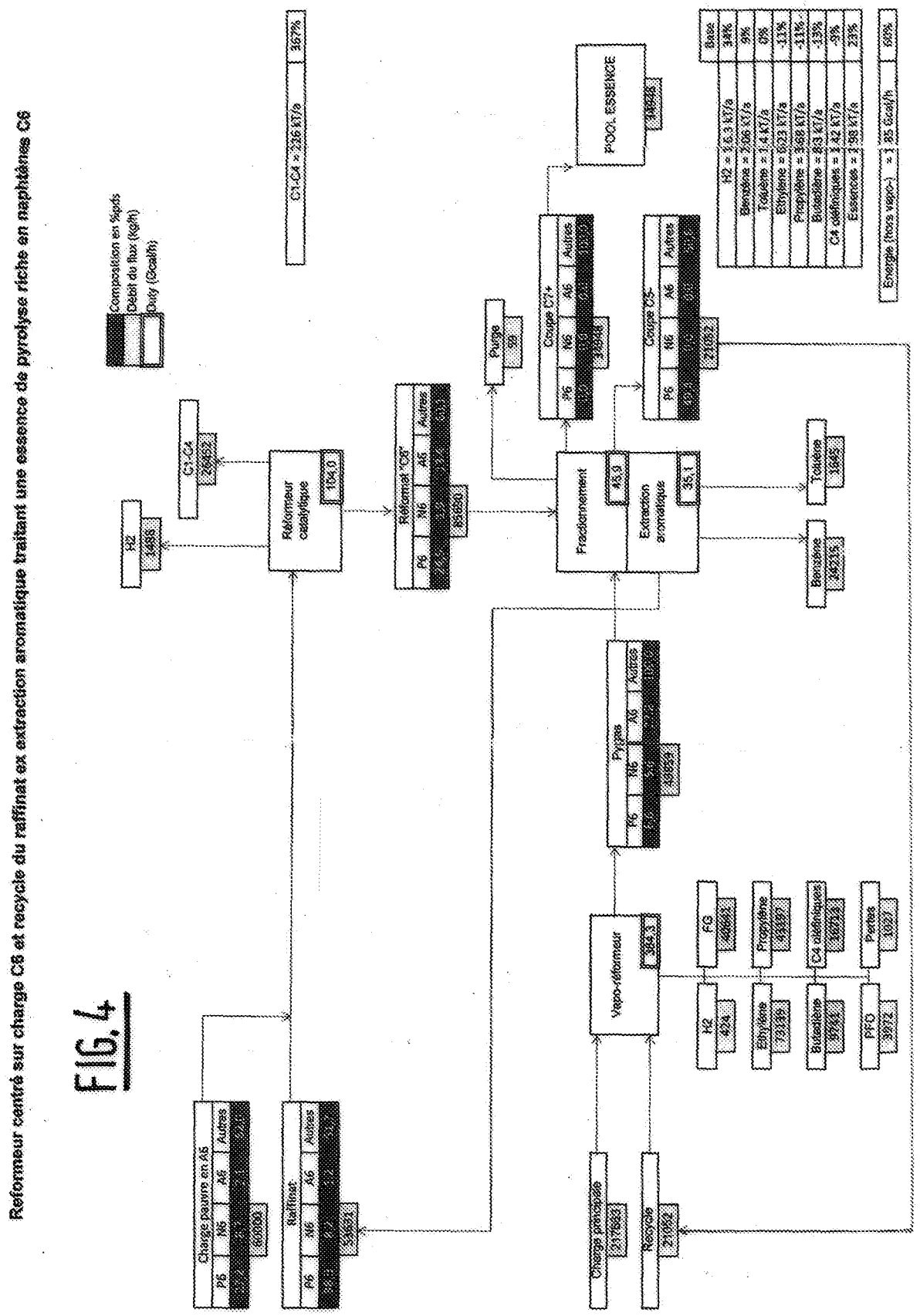
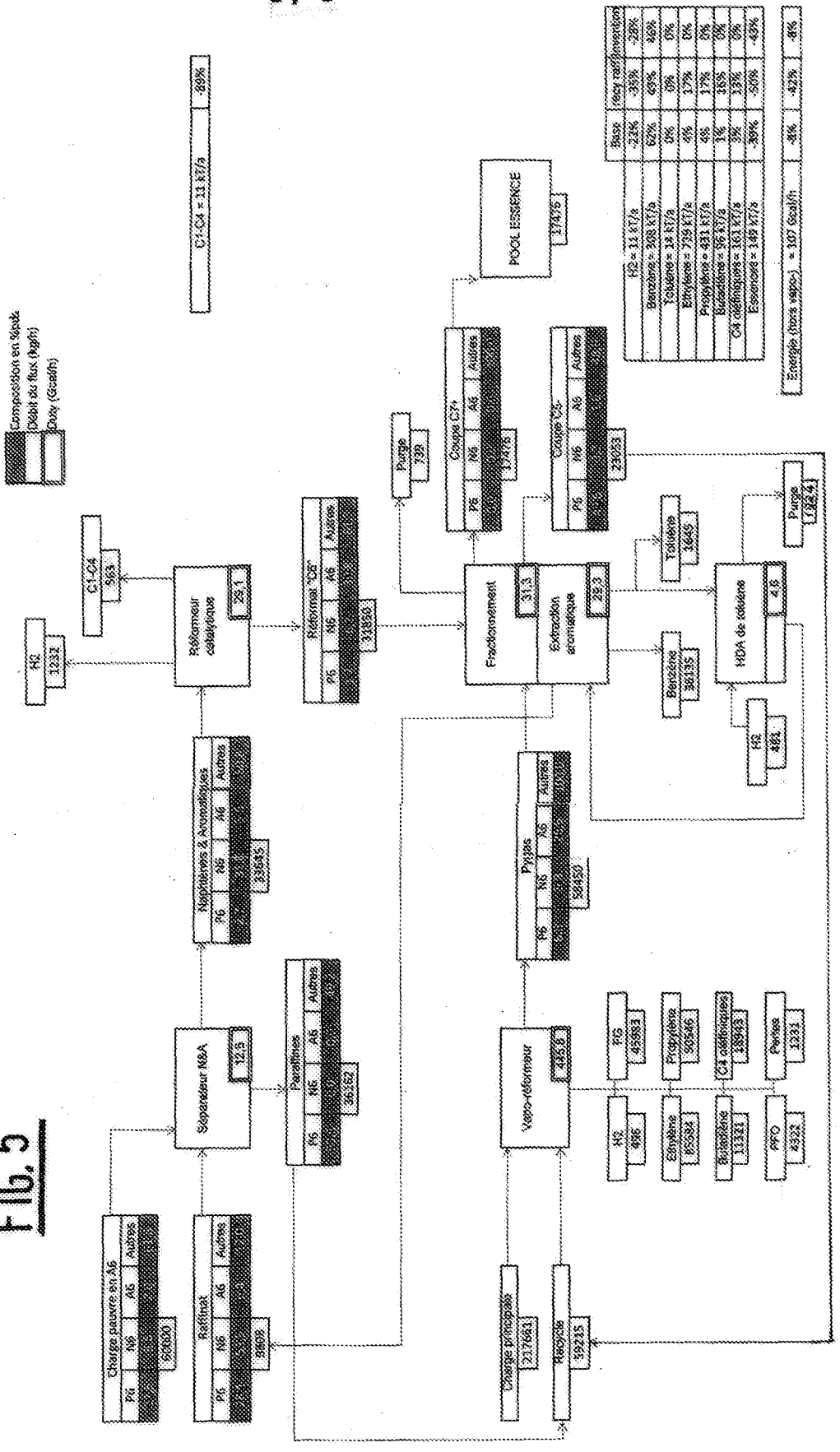

Reformeur centré sur charge C6 et recycle du raffinat ex extraction aromatique traitant une essence de pyrolyse riche en naphtènes C6
Composition en %pds
Débit du flux (Kg/h)
Duty (Gcal/h)
C1-C4 = 236 kT/a
36.7%
Base
34%
H2 = 16.3 kT/a
Benzène = 2.06 kT/a
9%
Toluène = 3.4 kT/a
0%
Ethylène = 6.22 kT/a
-11%
Propylène = 3.68 kT/a
-11%
Butadiène = 83 kT/a
-33%
C4 oléfiniques = 1.42 kT/a
-9%
Essences = 2.98 kT/a
23%
Energie (tous vapeur) = 1.85 Gcal/h
60%
POOL ESSENCE
38548
Coupe C7+
Coupe C5-
Purge
Fractionnement
45.0
Extraction aromatique
35.1
Toluène
Benzène
Reformeur catalytique
Reformat "C6"
Pygas
Vapo-réformeur
Charge pauvre en A6
Raffinat
Charge propane
Recycle
H2
C1-C4
FG
Propylène
C4 oléfiniques
Butadiène
PFO
Pertes

FIG. 4

FIG.5

Séparation Naphtènes et Aromatiques , Reformeur centré sur charge C6 et recycle du raffinat ex extraction aromatique traitant une essence de pyrolyse riche en naphtènes C6 + HDA du toluène



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/053084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G35/04 C07C5/367 C10G61/02 C10G69/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) orto both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification **System** followed **by** classification **symbols)**
C10G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/092232 Al (RHODEY WILLIAM GEORGE [CA]) 7 August 2008 (2008-08-07) cited in the application the whole document	1-12
X	FR 2 925 065 Al (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 19 June 2009 (2009-06-19) the whole document	1-7,10, 11
A	US 5 401 365 A (CHEN GEORGE T [US] ET AL) 28 March 1995 (1995-03-28) abstract figure 1 column 1, lines 11-13 column 2, lines 7-9, 11-40 column 2, line 54 - column 3, line 68	1-12

-/- .

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the gênerai state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" documentwhich may throw doubts on priority claim(s) orwhich is cited to establish the publication date of another citation or other spécial reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle ortheory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 Apri l 2013	11/04/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Marchand, Kari n

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 672 265 A (SCHMIDT ROBERT J [US] ET AL) 30 September 1997 (1997-09-30) abstract figure 1 column 1, lines 11-15,21-46 column 1, line 60 - column 2, line 42 column 2, lines 54-59 column 3, lines 24-63 column 4, lines 25-27 column 4, line 60 - column 5, line 6 column 7, line 13 - column 10, line 50 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2012/053084

Patent document oited in searoh report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008092232 Al	07-08-2008	AU 2007345527 Al	07-08-2008
		CA 2674212 Al	07-08-2008
		GB 2460968 A	23-12-2009
		WO 2008092232 Al	07-08-2008
FR 2925065 Al	19-06-2009	CN 102037102 A	27-04-2011
		FR 2925065 Al	19-06-2009
		KR 20100093601 A	25-08-2010
		W0 2009101281 A2	20-08-2009
US 5401365 A	28-03-1995	AU 5456294 A	24-05-1994
		CA 2146759 Al	11-05-1994
		DE 69328029 Dl	13-04-2000
		DE 69328029 T2	13-07-2000
		EP 0666767 Al	16-08-1995
		JP 3457670 B2	20-10-2003
		JP H08502975 A	02-04-1996
		US 5401365 A	28-03-1995
		WO 9409878 Al	11-05-1994
US 5672265 A	30-09-1997	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/053084

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10G35/04 C07C5/367 C10G61/02 C10G69/08
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10G C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2008/092232 Al (RHODEY WILLIAM GEORGE [CA]) 7 août 2008 (2008-08-07) cité dans la demande le document en entier -----	1-12
X	FR 2 925 065 Al (INST FRANÇAIS DU PETROLE [FR]) 19 juin 2009 (2009-06-19) le document en entier -----	1-7,10, 11
A	US 5 401 365 A (CHEN GEORGE T [US] ET AL) 28 mars 1995 (1995-03-28) abrégé figure 1 colonne 1, ligne 11-13 colonne 2, ligne 7-9 , 11-40 colonne 2, ligne 54 - colonne 3, ligne 68 -----	1-12

-/- .

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 avril 2013	11/04/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Marchand, Karin

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 672 265 A (SCHMIDT ROBERT J [US] ET AL) 30 septembre 1997 (1997-09-30) abrégé figure 1 colonne 1, ligne 11-15,21-46 colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 42 colonne 2, ligne 54-59 colonne 3, ligne 24-63 colonne 4, ligne 25-27 colonne 4, ligne 60 - colonne 5, ligne 6 colonne 7, ligne 13 - colonne 10, ligne 50 -----	1-12

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2012/053084

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008092232 A1	07-08-2008	AU 2007345527 A1	07-08-2008
		CA 2674212 A1	07-08-2008
		GB 2460968 A	23-12-2009
		WO 2008092232 A1	07-08-2008
FR 2925065 A1	19-06-2009	CN 102037102 A	27-04-2011
		FR 2925065 A1	19-06-2009
		KR 20100093601 A	25-08-2010
		W0 2009101281 A2	20-08-2009
US 5401365 A	28-03-1995	AU 5456294 A	24-05-1994
		CA 2146759 A1	11-05-1994
		DE 69328029 D1	13-04-2000
		DE 69328029 T2	13-07-2000
		EP 0666767 A1	16-08-1995
		JP 3457670 B2	20-10-2003
		JP H08502975 A	02-04-1996
		US 5401365 A	28-03-1995
		WO 9409878 A1	11-05-1994
US 5672265 A	30-09-1997	AUCUN	