



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
12.09.2001 Bulletin 2001/37

(51) Int Cl.7: **C10G 67/02**, C10G 45/32,
C10G 65/06, C10G 70/00

(21) Numéro de dépôt: **01400357.8**

(22) Date de dépôt: **12.02.2001**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Chau, Christophe**
92500 Rueil-Malmaison (FR)
• **Derrien, Michel**
92500 Rueil-Malmaison (FR)
• **Methivier, Alain**
45000 Orleans (FR)

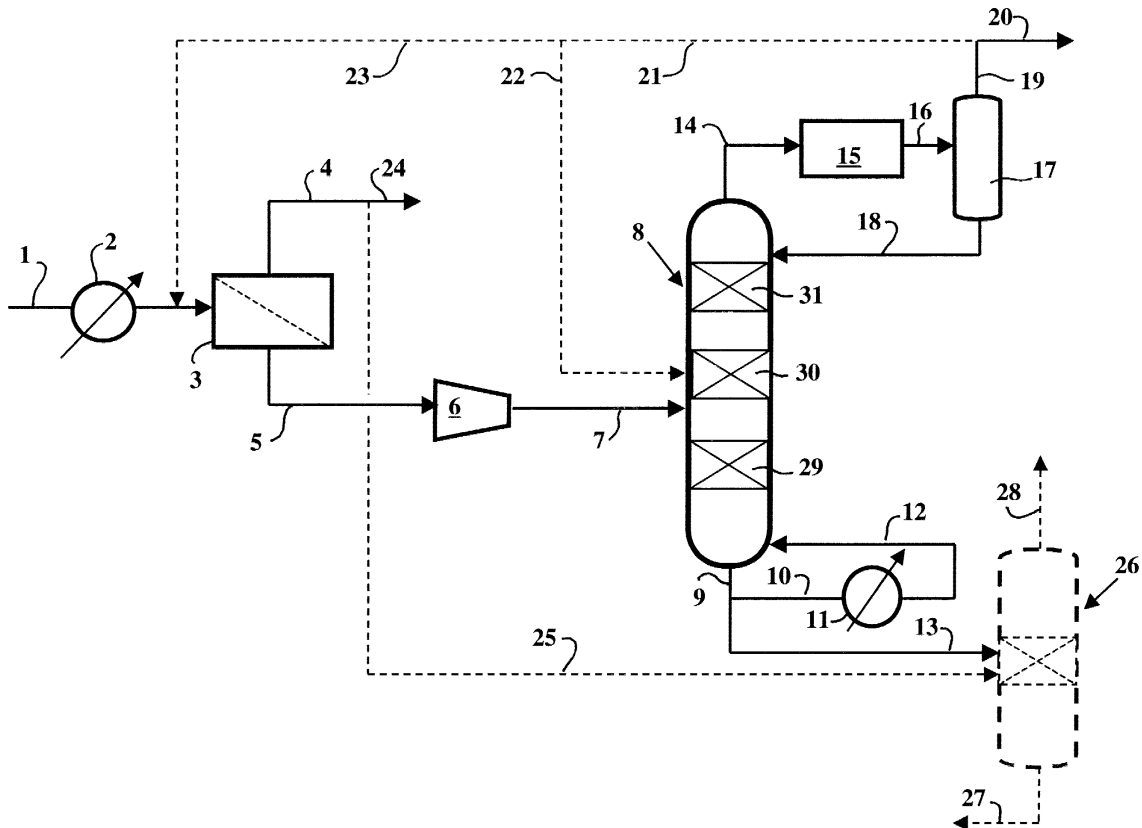
(30) Priorité: **08.03.2000 FR 0003066**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(54) **Procédé d'hydrogénation sélective comprenant une séparation partielle d'hydrogène par membrane en amont d'une colonne réactive**

(57) Le procédé selon l'invention est un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge hydrocarbonée contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures C2+ caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de

séparation d'une fraction de l'hydrogène contenu dans la charge au moyen d'une membrane (étape a) et une étape d'hydrogénation sélective de l'effluent issu de l'étape a dans une colonne réactive (étape b).



Description

5 [0001] La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une coupe d'hydrocarbures dans une colonne réactive. La charge du procédé selon l'invention comprend essentiellement des hydrocarbures ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ainsi que de l'hydrogène et éventuellement des hydrocarbures C₆⁺, comprenant 6 atomes de carbone ou plus. Ledit procédé permet d'hydrogéner les composés acétyléniques, les di- et poly-oléfines, sans toucher de manière significative aux mono-oléfines présentes dans la charge.

ART ANTERIEUR

10 [0002] Plusieurs types de procédé de conversion ont été développés afin de produire des composés insaturés à partir des hydrocarbures contenus dans les coupes pétrolières ou le gaz naturel. Il s'agit notamment des procédés de vapocraquage (steam-cracking selon la terminologie anglo-saxonne), de craquage catalytique (FCC), de viscoréduction, de cokéfaction ou de pyrolyse. Ces procédés produisent des hydrocarbures gazeux ou liquides, qui présentent un degré d'insaturation grandissant avec l'élévation de la température de traitement. A l'issue de ces procédés, un mélange d'hydrocarbures contenant des composés mono-oléfiniques, dioléfiniques ou polyoléfiniques et acétyléniques en proportions variables est donc obtenu, ainsi qu'éventuellement des quantités plus ou moins importantes d'hydrogène.

20 [0003] Afin d'obtenir les oléfines souhaitées pour alimenter les procédés de pétrochimie ou de chimie fine, il est donc nécessaire de soumettre les effluents de ces procédés à un traitement d'hydrogénation permettant d'hydrogéner sélectivement les di- ou poly-oléfines et les composés acétyléniques, en évitant au maximum d'hydrogéner les mono-oléfines.

25 [0004] L'étape d'hydrogénation sélective est généralement effectuée après fractionnement desdits effluents en plusieurs coupes. Chacune des coupes séparées est alors hydrogénée séparément dans un réacteur spécifique. Ainsi la demande de brevet WO96/06900 décrit un procédé d'hydrogénation sélective de gaz craqué, dans lequel le gaz issu d'un vapocraqueur est fractionné afin d'enlever le méthane (C₁), puis les composés en C₂ et en C₃ (c'est-à-dire les composés contenant 2 ou 3 atomes de carbone par molécule). La fraction contenant les composés C₄ (composés comprenant 4 atomes de carbone) et les C₅⁺ (composés comprenant 5 atomes de carbonnes ou plus) est ensuite hydrogénée, et une fraction de l'effluent hydrogéné recyclé à la section fractionnement.

30 [0005] Généralement, l'hydrogène nécessaire à la réaction d'hydrogénation, et la charge contenant les hydrocarbures à hydrogéner arrivent séparément au réacteur d'hydrogénation. Ainsi, la demande de brevet WO 95/15934 décrit un procédé dans lequel un flux d'hydrogène, d'une part, et un flux d'hydrocarbures, d'autre part, sont amenés séparément vers un réacteur d'hydrogénation. Ces deux flux séparés peuvent éventuellement être mélangés juste avant d'entrer dans le réacteur.

35 [0006] Le brevet US 5,679,241 décrit par contre un procédé dans lequel une charge contenant l'ensemble des hydrocarbures C₂ à C₆, des hydrocarbures insaturés plus lourds et de l'hydrogène est envoyée dans une colonne réactive pour être hydrogénée, sans aucune séparation préalable d'hydrogène. L'hydrogène excédentaire par rapport à la quantité nécessaire à la réaction traverse la colonne catalytique sans être converti, puis est séparé en aval dans une unité de récupération d'hydrogène.

40 [0007] L'art antérieur décrit donc des procédés dans lequel la totalité de l'hydrogène est séparé d'un flux gazeux, soit en amont, soit en aval d'une unité d'hydrogénation.

La séparation complète en amont nécessite des unités de type cryogénique, très pénalisantes en terme d'investissement. La séparation en aval, implique que de l'hydrogène excédentaire circule dans le réacteur d'hydrogénation. Cet excès d'hydrogène engendre des risques d'emballement et rend plus complexe le contrôle de la réaction.

RESUME DE L'INVENTION

50 [0008] La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une coupe d'hydrocarbures dans une colonne réactive (également appelée colonne catalytique). La charge du procédé selon l'invention comprend essentiellement des hydrocarbures ayant de 1 à 6 atomes de carbone et éventuellement des hydrocarbures C₆⁺. Ledit procédé permet d'hydrogéner les composés acétyléniques, les di-et poly-oléfines, sans toucher de manière significative aux mono-oléfines présentes dans la charge. Ladite charge comprend également de l'hydrogène en quantité variable, selon le procédé amont dont elle est issue (par exemple un procédé de vapocraquage, ou de craquage thermique, ou de craquage catalytique, ou encore de pyrolyse).

55 [0009] Dans le procédé selon l'invention, une séparation partielle de l'hydrogène est effectuée en amont de l'hydrogénation sélective. De préférence on ne laissera dans la charge qu'une quantité sensiblement égale ou légèrement supérieure à la quantité d'hydrogène nécessaire à la réaction. Cette séparation partielle est effectuée de préférence au moyen d'une membrane, plutôt que par cryogénie. En effet, la séparation cryogénique est mieux adaptée à une

séparation sensiblement totale de l'hydrogène de la charge et nécessite des investissements beaucoup plus importants.

[0010] La séparation d'une fraction de l'hydrogène présent dans la charge nécessite des investissements beaucoup plus faibles et permet de diminuer la pression partielle d'hydrogène, donc de mieux contrôler la réaction d'hydrogénation. En effet dans le cas de l'hydrogénation d'hydrocarbures légers, notamment les hydrocarbures en C_2 ou C_3 , une pression partielle d'hydrogène trop élevée peut aboutir à un emballement de la réaction (« run away ») et entraîner des températures très élevées, ainsi que l'hydrogénation des mono-oléfines présentes dans la charge.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

[0011] L'objet de la présente invention est l'hydrogénation sélective d'une charge composée d'hydrocarbures C_2+ (hydrocarbures contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule), c'est à dire l'hydrogénation des composés acétyléniques, ou des di- ou poly-oléfines, contenus dans ladite charge.

[0012] Le procédé selon l'invention est un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge hydrocarbonée contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures C_2+ caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de séparation d'une fraction de l'hydrogène contenu dans la charge au moyen d'une membrane (étape a) et une étape d'hydrogénation sélective de l'effluent issu de l'étape a dans une colonne réactive (étape b).

[0013] La charge du procédé selon l'invention est une charge hydrocarbonée contenant également de l'hydrogène et provenant de préférence d'un procédé de vapocraquage, ou de craquage thermique, ou de craquage catalytique, ou encore de pyrolyse.

[0014] On appellera par la suite « hydrocarbures en C_n » ou « coupe C_n » un mélange d'hydrocarbures ayant n atomes de carbone par molécule, et « coupe C_n-C_m » un mélange d'hydrocarbures ayant de n à m atomes de carbone par molécule. Par exemple une coupe C_1-C_6 contient des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone par molécule compris entre 1 et 6.

[0015] De préférence, la charge du procédé selon l'invention est par exemple une coupe C_1-C_6 (c'est-à-dire une coupe contenant des hydrocarbures ayant 1 à 6 atomes de carbone par molécule). Ladite charge peut également être choisie parmi les coupes C_1-C_2 , C_1-C_3 , C_1-C_4 , C_1-C_5 , C_1-C_6 , C_2-C_3 , C_2-C_4 , C_2-C_5 , C_2-C_6 , C_3-C_4 , C_3-C_5 , C_3-C_6 , C_4-C_5 , C_4-C_6 , C_5-C_6 , ou un mélange desdites coupes, lorsque lesdites coupes ou ledit mélange contiennent également de l'hydrogène, éventuellement ajouté ou déjà présent dans ladite coupe ou ledit mélange. Il est également possible de traiter, dans le procédé selon l'invention, toute charge contenant de l'hydrogène et au moins 2 coupes choisies dans le groupe constitué par les coupes C_2 , C_3 , C_4 , C_5 ou C_6 .

[0016] Par ailleurs, ladite charge peut éventuellement contenir des hydrocarbures C_6+ , de préférence à une teneur inférieure à 20% poids, ainsi que du méthane (C_1). De manière préférée, la charge du procédé selon l'invention contient de l'hydrogène, du méthane, des hydrocarbures C_2-C_6 et des hydrocarbures C_6+ . De manière très préférée, ladite charge est issue d'un procédé de vapocraquage (steam-cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage thermique (thermal cracking) ou encore de pyrolyse (pyrolysis).

[0017] Des schémas de procédés de vapocraquage couramment utilisés sont présentés dans Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^{ème} édition, Volume A10, pages 77 et 80. Lorsque la charge est issue d'un procédé de vapocraquage, le procédé d'hydrogénation selon l'invention sera de préférence implanté après les étapes de lavage à la soude et de compression, voire de manière plus préférée après le séchage des gaz craqués. De tels modes préférés de réalisation de l'invention permettent en effet d'effectuer la séparation par membrane et l'hydrogénation à une pression plus élevée.

[0018] Il est également éventuellement possible d'implanter le procédé selon l'invention après le dé-éthaniseur, lorsque celui-ci est placé en amont du déméthaniseur. Un réchauffage de la charge est alors nécessaire, par exemple au moyen d'un échangeur alimenté par une partie de la vapeur générée par l'unité de vapocraquage.

[0019] Il a en effet été trouvé que les membranes développées récemment permettent d'effectuer une séparation partielle de l'hydrogène contenu dans une charge hydrocarbonée issue, par exemple, d'un procédé de vapocraquage, ou de craquage thermique, ou de craquage catalytique, ou encore de pyrolyse.

[0020] Il a également été trouvé que cette séparation (étape a) permet d'obtenir un effluent ayant la composition adéquate en terme de rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures à hydrogéner (rapport R défini ci-après). Ledit effluent peut ainsi alimenter, de préférence directement, une colonne réactive dans laquelle est disposé un catalyseur d'hydrogénation sélective à base d'au moins un métal choisi de préférence parmi les métaux des groupes 8, 9 ou 10 de la nouvelle classification périodique (groupe VIII de l'ancienne classification périodique).

[0021] Dans certains cas, il peut toutefois être utile voire nécessaire de comprimer et/ou de réchauffer l'effluent issu de l'étape a, avant d'opérer l'étape d'hydrogénation (étape b).

[0022] Afin de limiter les risques d'emballement de la réaction et/ou d'hydrogénation des mono-oléfines, le rapport molaire :

R= hydrogène:(dioléfines+polyoléfines+acétyléniques)

de l'effluent qui contient l'essentiel des hydrocarbures à l'issue de l'étape a du procédé selon l'invention (rétenant du procédé de séparation par membrane) est de préférence compris entre 0,5 :1 et 4 :1, de manière plus préférée entre 0,8 :1 et 3 :1, de manière encore plus préférée entre 1 :1 et 3 :1 et de manière très préférée entre 1,1 :1 et 2,5 :1, voire éventuellement entre 1,2 :1 et 1,8 :1.

[0023] Les membranes de perméation gazeuse permettent de séparer des mélanges gazeux par transfert sélectif, sous l'effet de différences de pression, à travers une couche mince et continue d'un polymère, de matériau composite (par exemple un polymère chargé en cristallites minéraux), ou à travers une céramique ou un matériau inorganique.

[0024] Ce procédé de séparation par perméation gazeuse peut en particulier être appliqué à la séparation d'hydrogène. On collecte dans le compartiment aval du perméateur (unité de séparation par membrane également appelée unité de perméation) un perméat contenant les espèces ayant traversé la membrane, donc dans le cas présent enrichi en hydrogène. En sortie du compartiment amont du perméateur un rétentat est obtenu, qui dans le cas présent est appauvri en hydrogène, et contient l'essentiel des hydrocarbures initialement présents dans la charge.

[0025] La quantité d'hydrogène que l'on peut recueillir dans le perméat et sa pureté dépendent de plusieurs facteurs, notamment de la composition du gaz à séparer, de la température, de la pression du gaz alimentant l'unité de séparation par membrane (unité de perméation), de la pression à laquelle on récupère le perméat, de la surface de membrane mise en oeuvre, ainsi que de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane.

[0026] Les conditions opératoires de l'unité de séparation par membrane utilisée dans l'étape a du procédé selon l'invention sont généralement les suivantes :

- pression d'alimentation : comprise entre 0,5 et 10 MPa, de préférence comprise entre 1 et 7 MPa et de manière plus préférée comprise entre 2 et 5 MPa.
- pression du perméat: comprise entre 0,1 à 5 MPa, de préférence comprise entre 0,1 et 4 MPa et de manière plus préférée comprise entre 0,3 et 1,5 MPa.
- température :

comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 40 et 100°C, de manière plus préférée entre 45 et 90°C, dans le cas d'une membrane organique.

ou comprise entre 50°C et 500°C, de préférence entre 70°C et 400°C, de manière préférée entre 100 et 350°C dans le cas de membranes minérales (inorganiques).

[0027] Les techniques de séparation par membrane sont généralement faciles à mettre en oeuvre, car les unités de perméation sont le plus souvent modulaires, opérées en continue, et peu consommatrices d'énergie. Toutefois, les investissements qu'elles nécessitent sont liés au coût de la membrane et des modules. Les unités à membrane présentent donc un facteur d'échelle peu favorable à la réalisation d'unités de grande taille. Or, dans le cas du procédé selon l'invention, les flux de charge à traiter sont généralement très importants.

[0028] Ainsi par exemple, dans le cas préféré d'une charge issue d'un procédé de vapocraquage, il est courant de traiter des charges dont le débit est compris entre plusieurs dizaines et plusieurs centaines de tonnes par heure. Typiquement, une coupe C₁-C₆ de vapocraquage sera disponible en sortie de l'unité de vapocraquage à un débit compris entre quelques dizaines de tonnes par heure et quelques centaines de tonnes par heure. Les membranes utilisables dans le procédé selon l'invention doivent donc être capable de traiter de tels flux, tout en présentant une sélectivité de séparation de l'hydrogène suffisante.

[0029] Tout type de membrane peut a priori être utilisé dans le procédé selon l'invention. Toutefois on utilisera de préférence une membrane organique, car il a été trouvé par la demanderesse que ce type de membrane permet d'ores et déjà de traiter des débits de charge élevés, avec une sélectivité de séparation de l'hydrogène importante et des surfaces de membrane compatibles avec une utilisation industrielle.

[0030] A ce jour, les membranes minérales présentes l'avantage d'être très stables thermiquement et suffisamment sélectives. Il n'y a donc le plus souvent aucune incompatibilité technique à leur utilisation dans le procédé selon l'invention.

[0031] Toutefois, les surfaces de membrane minérale nécessaires pour traiter les charges du procédé selon l'invention sont encore le plus souvent trop élevées, ce qui se traduit par un investissement le plus souvent trop important. Les technologies membranaires étant récentes, des progrès substantiels ont déjà été accomplis et sont encore attendus à court terme. Les membranes minérales seront alors encore mieux adaptées au cas du procédé selon l'invention. Dans le cas de la séparation de l'hydrogène, on pense notamment aux membranes à base de zéolithes, ou aux membranes à base de fibres de carbone (carbon molecular sieve membranes: CMSM) commercialisées par exemple par la société CARBON MEMBRANES Ltd, et qui sont particulièrement bien adaptées à la séparation d'hydrogène, ou

aux membranes à base de silice microporeuse déposée sur un support poreux tel que de l'alumine, ou encore aux membranes comprenant un alliage de palladium avec un autre métal tel que par exemple de l'argent. Les membranes minérales utilisables dans le procédé selon l'invention seront donc de préférence choisies dans le groupe constitué par : les zéolithes, les membranes à base de fibres de carbone, les membranes à base de silice microporeuse déposée sur un support poreux, les membranes céramiques et les membranes comprenant un alliage à base de palladium.

[0032] Les membranes organiques utilisables de préférence dans le procédé selon l'invention comprennent de préférence un polymère tel que par exemple au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par : les polyimides, les polyaramides, les polycarbonates, les polysulfones, les dérivés cellulosiques ou les fluorures de polyvinyle. Il est en particulier avantageux d'utiliser de préférence les membranes à base de polymères, notamment de polyaramides, commercialisées par la société MEDAL.

[0033] Ces membranes organiques permettent de traiter des flux de charge très importants, par exemple 90 000 m³ par heure, et d'obtenir des flux de perméats variables en fonction des pressions opératoires et de la température utilisées, par exemple 15 000 m³ par heure. Une telle séparation peut être réalisée dans des modules compacts présentant une surface au sol de l'ordre de 7 m².

[0034] A l'issue de l'étape a de séparation par membrane, on obtient donc un perméat contenant les espèces ayant traversé la membrane, c'est-à-dire essentiellement l'hydrogène et de faibles quantités d'hydrocarbures, et un rétentat appauvri en hydrogène, mais contenant l'essentiel des hydrocarbures initialement présents dans la charge.

[0035] Le rétentat qui présente de préférence un rapport molaire R compris entre 0,5 :1 et 4:1, de manière plus préférée compris entre 0,8 :1 et 3 :1 (R= hydrogène:(dioléfines+polyoléfines+acétyléniques), est ensuite envoyé à l'étape b d'hydrogénation sélective du procédé selon l'invention.

[0036] L'étape b d'hydrogénation sélective des hydrocarbures di-oléfiniques, poly-oléfiniques et acétyléniques est opérée dans une colonne réactive comprenant au moins un, de préférence plusieurs lits fixes de catalyseur.

[0037] Toute colonne réactive connue de l'homme du métier peut être utilisée dans le procédé selon l'invention. Selon l'un des modes de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise une colonne réactive contenant un ou plusieurs lits de catalyseurs qui sont intégrés à la structure de la colonne de distillation. Il est en particulier possible d'utiliser les colonnes catalytiques décrites dans les brevets US 5,368,691, US 5,523,062, FR 2 737 131, FR 2 737 132, EP-A-0 461 855

[0038] Les brevets US 5,431,888, US 5,013,407 et US 5,026,459 décrivent des colonnes réactives utilisables dans un procédé d'éthérification, il est toutefois également possible d'utiliser lesdites colonnes pour réaliser l'étape d'hydrogénation sélective du procédé selon l'invention (étape b).

[0039] Il est également possible d'utiliser pour la réalisation de l'étape b selon l'invention au moins un réacteur couplé avec une colonne de distillation (side reactor selon la terminologie anglo-saxonne). Dans ce cas, la zone catalytique peut être en partie interne et en partie externe à la colonne, ou totalement externe à ladite colonne.

[0040] Il est donc par exemple possible d'utiliser une colonne à distiller ne comprenant pas de zone réactionnelle, c'est-à-dire ne comprenant pas de catalyseur, mais dans laquelle on prélève une partie du liquide de la colonne sur un plateau de distillation pour l'envoyer vers un réacteur d'hydrogénation sélective comprenant un catalyseur en lit fixe. De préférence, l'effluent dudit réacteur est ensuite renvoyé vers la colonne de distillation au niveau du même plateau ou d'un plateau voisin, de façon à assurer une continuité dans la distillation. Il est également possible de coupler ledit réacteur externe à une colonne réactive comprenant au moins un lit de catalyseur.

[0041] Des dispositifs comprenant au moins un réacteur externe et utilisables dans le procédé selon l'invention sont en particulier décrits dans les brevets US 5,177,283, US 5,817,227 et US 5,888,355.

[0042] L'effluent obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, c'est-à-dire après l'étape b ou l'étape c, contient essentiellement des hydrocarbures saturés et des mono-oléfiniques. Tout schéma connu de l'homme du métier peut être utilisé pour la séparation des oléfines contenues dans cet effluent. Des schémas de fractionnement utilisables avec le procédé selon l'invention sont par exemple décrits dans Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^{ème} édition, Volume A10, pages 77 et 80.

[0043] Ledit effluent peut ainsi par exemple être fractionné afin de récupérer les mono-oléfiniques contenues dans chacune des coupes C_n, au moyen d'un déméthaniseur, suivi d'un dé-éthaniseur de la coupe C₂₊ qui permet de séparer une coupe C₂, puis d'un dépropaniseur de la coupe C₃₊, et éventuellement d'un débutaniseur de la coupe C₄₊ et/ou d'un dépentaniseur de la coupe C₅₊. Il est également possible de placer le dé-éthaniseur en amont du déméthaniseur ou le dépropaniseur en amont du dé-éthaniseur. Les oléfines et paraffines contenues dans les coupes C_n (n=2 à 5) sont ensuite éventuellement séparées, afin de récupérer les oléfines contenues dans chacune desdites coupes.

[0044] Le procédé selon l'invention est donc un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge hydrocarbonée contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures C₂₊ caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de séparation d'une fraction de l'hydrogène contenu dans ladite charge au moyen d'une membrane (étape a) et une étape d'hydrogénation sélective de l'effluent issu de l'étape a dans une colonne réactive (étape b).

[0045] Dans un des modes de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape c d'hy-

drogénation de l'effluent issu de l'étape b. Une variante très préférée du procédé selon l'invention est détaillée figure 1.

[0046] Dans cette variante, la charge 1, qui comprend essentiellement de l'hydrogène, des hydrocarbures ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et éventuellement des hydrocarbures C_6^+ , est admise dans l'unité 3 de séparation d'hydrogène par membrane (étape a). On utilise de préférence une charge issue d'une unité de vapocraquage, par exemple et de manière préférée une charge prélevée après les étapes de lavage à la soude, de compression et de séchage. Une telle charge est disponible à une température voisine de 40°C et une pression de l'ordre de 3 à 3,5 MPa.

[0047] Afin d'améliorer l'efficacité de la séparation par membrane, il est également préféré de réchauffer la charge au moyen du réchauffeur 2, qui pourra être de préférence un échangeur fonctionnant avec la vapeur utilisée dans l'unité de vapocraquage. Ainsi par exemple, dans le cas d'une membrane organique il est préféré de réchauffer la charge à une température supérieure à 40°C, de manière plus préférée comprise entre environ 40°C et environ 100°C, par exemple à une température comprise entre environ 70°C et environ 85°C.

[0048] A l'issue de cette séparation, on récupère un perméat (effluent 4) enrichi en hydrogène, et un rétentat (effluent 5) appauvri en hydrogène, qui contient l'essentiel des hydrocarbures C_1 à C_6 et est envoyé dans la colonne réactive 8 via la ligne 5. Ces effluents sont obtenus à une pression généralement comprise entre 0,1 et 1,0 MPa.

[0049] Il est éventuellement possible d'intercaler dans la ligne 5 un compresseur 6, afin d'obtenir un effluent comprimé via la ligne 7 et de réaliser l'étape b d'hydrogénation à une pression plus élevée, par exemple comprise entre 1,0 et 3,5 MPa. Il est également possible de réchauffer ladite charge avant l'étape b, par exemple au moyen d'un échangeur (non représenté).

[0050] La colonne réactive 8 comprend soit au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrogénation sélective, et de préférence plusieurs lits de catalyseurs répartis dans la colonne, soit au moins un réacteur externe associé aux plateaux de distillation d'une colonne à distiller simple ou d'une colonne réactive, selon le mode décrit ci-avant (side reactors selon la terminologie anglo-saxonne).

[0051] Tout catalyseur d'hydrogénation connu de l'homme du métier peut être utilisé à cette étape b, on utilise toutefois de préférence un catalyseur à base d'au moins un métal noble, de manière préférée un catalyseur à base de palladium, tel que par exemple un catalyseur comprenant du palladium ou du palladium et de l'argent déposé sur alumine ou sur silice, ou sur oxyde de titane.

[0052] Dans la figure 1, un exemple de réalisation est présenté dans lequel trois lits catalytiques 29, 30 et 31 sont disposés dans la colonne réactive. Toutefois, un nombre plus important ou moins important de lits catalytiques peut être utilisé en fonction notamment de la composition du flux 7 à hydrogéner.

[0053] La colonne réactive 8 utilisée à l'étape b du procédé selon l'invention permet ainsi de réaliser simultanément le fractionnement du flux 7 comprenant des hydrocarbures ayant entre 1 et 6 atomes de carbone par molécule, et l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés contenus dans ce flux 7, au moyen de l'hydrogène présent dans ce flux. De manière préférée, le rapport molaire R dans les flux 5 et 7 est compris entre 0,5 :1 et 4 :1, ce qui permet d'hydrogéner sélectivement les dioléfinés, poly-oléfinés et acétyléniques en C_2 , C_3 , C_4 , C_5 ou C_6 , et même C_6^+ éventuellement contenus dans le flux 7, sans hydrogéner les mono-oléfinés.

[0054] En fond de colonne, on récupère un effluent lourd 9 au moins partiellement hydrogéné. Cet effluent peut être en partie recyclé en fond de colonne catalytique via la ligne 10, puis après réchauffage au moyen du réchauffeur 11 (rebouilleur), via la ligne 12. La fraction non recyclée est récupérée via la ligne 13.

[0055] En tête de colonne on récupère un effluent léger 14, qui est préférentiellement condensé dans le condenseur 15, puis introduit par la ligne 16 dans un séparateur 17. La fraction liquide 18 (reflux) est recyclée vers la colonne réactive 8, et la fraction gazeuse récupérée via la ligne 19.

[0056] Dans le cas d'une charge 1 constituée essentiellement par une coupe C_1 - C_6 issue d'un vapocraqueur, la colonne réactive fonctionne de préférence de manière à réaliser un fractionnement au niveau des hydrocarbures C_4 ou C_5 . L'effluent léger 14 contient alors essentiellement des hydrocarbures C_4^- ou C_5^- , c'est-à-dire de hydrocarbures contenant respectivement au plus 4 ou 5 atomes de carbone par molécule. L'effluent lourd 9, contenant les hydrocarbures C_5^+ ou C_6^+ , c'est-à-dire les hydrocarbures contenant plus de 5 ou plus de 6 atomes de carbone par molécule. Une fraction d'hydrocarbures C_4 , et/ou C_5 , et/ou C_6 peut toutefois être présente simultanément dans les deux effluents 9 et 14.

[0057] Compte-tenu des réactivités différentes des hydrocarbures C_2 à C_6 , ainsi que des mono-oléfinés, di- ou poly-oléfinés et acétyléniques dans la réaction d'hydrogénation sélective, il convient d'assurer un fractionnement convenable du flux 7 dans la colonne réactive, et un positionnement convenable des lits catalytiques dans ladite colonne. Les colonnes catalytiques décrites dans les brevets mentionnés ci-avant permettent de satisfaire à ces conditions. Ces colonnes comportent généralement, comme la colonne 8 de la figure 1, une zone de reflux et une zone de rebouillage dont le débit et ou la température peuvent être contrôlés, ce qui permet de contrôler le fractionnement dans ladite colonne. De préférence, la colonne 8 sera opérée avec un taux de reflux compris entre 0,1 et 30, de manière plus préférée entre 1 et 25, et de manière plus préférée entre 5 et 20.

[0058] Il est également possible d'ajouter à la colonne des reflux intermédiaires au niveau de certains plateaux de distillation (non représentés sur la figure 1), afin de mieux contrôler la température dans chacune des zones corres-

pondantes. Il est également possible de recycler au moins une partie de la fraction gazeuse récupérée via la ligne 19, éventuellement après condensation totale ou partielle à une température plus basse que dans le condenseur 15, vers un ou plusieurs endroits de la colonne catalytique 8.

[0059] La réaction d'hydrogénation est généralement opérée essentiellement en phase liquide à une température comprise entre 15°C et 300°C, de manière plus préférée entre 20°C et 250°C et de manière très préférée entre 25°C et 200°C, voire 30°C et 150°C, une pression comprise entre 0,5 et 5MPa, de préférence comprise entre 0,7 et 4 MPa, et de manière plus préférée comprise entre 0,8 et 3 MPa.

[0060] La température de tête de colonne est de préférence comprise entre 30°C et 200°C, de préférence entre 35°C et 150°C, et la température de fond de colonne est généralement comprise entre 40°C et 350°C, de manière plus préférée entre 70°C et 300°C, et de manière très préférée entre 100°C et 200°C.

[0061] Selon une variante optionnelle du procédé de la figure 1, un second réacteur d'hydrogénation sélective 26 est ajouté, qui permet si nécessaire d'achever la réaction d'hydrogénation sélective. Ce réacteur peut être un réacteur conventionnel opérant avec un lit fixe de catalyseur, par exemple un réacteur à lit ruisselant (réacteur trickle bed selon la terminologie anglo-saxonne). Ledit réacteur peut également être une colonne réactive identique ou différente de la colonne 8. Ladite colonne réactive est alors de préférence équipée d'une zone de reflux avec condenseur et d'un rebouilleur, ainsi que déjà décrit pour la colonne réactive 8.

[0062] Lorsque l'essentiel, voire la totalité de l'hydrogène contenu dans le flux 7 a été consommé dans la colonne réactive 8, on alimente de préférence le réacteur ou la colonne réactive 26 en hydrogène via la ligne 25, au moyen d'une fraction de l'hydrogène recueilli à l'étape a. On recueille en tête du réacteur 26 un effluent léger hydrogéné, qui peut être éventuellement recyclée à l'étape a (séparateur 3) ou à l'étape b (colonne réactive 8) et en fond dudit réacteur un effluent 27 hydrogéné, c'est-à-dire ne contenant plus de di- ou polyoléfines, ou d'acétyléniques. Ainsi, lorsque la charge 1 est une coupe C₁-C₆ de vapocraquage on récupère une essence contenant des paraffines et des mono-oléfines.

[0063] Le procédé selon l'invention est donc un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge hydrocarbonée contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures C₂+ caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de séparation d'une fraction de l'hydrogène contenu dans la charge au moyen d'une membrane (étape a) et une étape d'hydrogénation sélective de l'effluent issu de l'étape a dans une colonne réactive (étape b).

[0064] Dans le procédé selon l'invention, tout ou partie de l'hydrogène séparé à l'étape a est éventuellement envoyé dans une unité d'hydrogénation sélective. Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape c d'hydrogénation de l'effluent issu de l'étape b, et tout ou partie de l'hydrogène séparé à l'étape a peut éventuellement être envoyé à l'étape c.

[0065] Dans le procédé selon l'invention, l'effluent issu de l'étape a peut éventuellement être comprimé avant d'être hydrogéné à l'étape b. Par ailleurs, au moins une partie de la fraction recueillie en tête de ladite colonne réactive peut éventuellement être recyclée à l'étape a, ou à l'étape b, ou encore à l'étape c.

[0066] Dans le procédé selon l'invention de préférence au moins une partie de la fraction recueillie en tête de ladite colonne réactive est éventuellement recyclée à l'étape a ou à l'étape b, ou éventuellement à l'étape c.

[0067] La charge du procédé selon l'invention est de préférence issue d'un procédé de vapocraquage, de craquage thermique ou de pyrolyse. De manière plus préférée, ladite charge comprend de l'hydrogène et des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 6.

[0068] La membrane utilisée à l'étape a du procédé selon l'invention peut éventuellement être une membrane organique, comprenant de préférence au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par : les polyimides, les polyaramides, les polycarbonates, les polysulfones, les dérivés cellulosiques ou les fluorures de polyvinyle.

[0069] La membrane utilisée à l'étape a du procédé selon l'invention peut également éventuellement être une membrane minérale, de préférence choisie dans le groupe constitué par : les zéolithes, les membranes à base de fibres de carbone, les membranes à base de silice microporeuse déposée sur un support poreux, les membranes céramiques et les membranes comprenant un alliage de palladium.

[0070] Dans le procédé selon l'invention les conditions opératoires et la membrane sont de préférence choisies afin que le rétentat obtenu à l'étape a présente généralement un rapport molaire hydrogène:(dioléfines+polyoléfines+acétyléniques) compris entre 0,5 :1 et 4 :1. Le catalyseur utilisé à l'étape b du procédé selon l'invention comprend de préférence du palladium, ou du palladium et de l'argent.

[0071] L'exemple de calcul ci-après illustre la séparation opérée à l'étape a du procédé selon l'invention. Une telle séparation peut en particulier être réalisée dans le séparateur 3 de la figure 1.

Exemple 1 (selon l'invention):

[0072] Dans cet exemple, la charge à séparer présente une composition typique d'une charge C₁-C₆ contenant de l'hydrogène et issue d'un vapocraqueur. Cette charge est recueillie après les étapes de lavage à la soude, compression et séchage avec un débit de 150 tonnes par heure (t/h). Les débits et compositions des flux sont consignés

dans le tableau 1.

[0073] Une membrane organique, comprenant un polymère de surface spécifique élevée et du type polyimide est utilisée pour séparer environ 50 % de l'hydrogène contenu dans la charge (étape a), avant l'hydrogénation sélective (étape b). La séparation est opérée à une température de 80°C et une pression amont de 3,5 MPa. La pression en aval de la membrane est de 0,1 MPa. La membrane utilisée présente une sélectivité de séparation hydrogène/hydrocarbure et hydrogène/monoxyde de carbone de 250 pour l'extraction sélective de 50 % de l'hydrogène présent dans la charge.

[0074] Le tableau 1 résume les compositions et débits du perméat et du rétentat après séparation au moyen de la membrane. La membrane utilisée permet de séparer l'hydrogène excédentaire et d'obtenir un rapport molaire R = hydrogène: (dioléfines+polyoléfines+acétyléniques) dans le rétentat égal à 1,01, ainsi que des sélectivités élevées en hydrogène dans le perméat et en hydrocarbures dans le rétentat (tableau 1). Ainsi, le rétentat obtenu peut être utilisé à l'étape b d'hydrogénation sélective, sans ajout ou séparation complémentaire d'hydrogène.

	Charge (kmol/h)	Charge (% molaire)	Perméat (kmol/h)	Perméat (% molaire)	Rétentat (kmol/h)	Rétentat (% molaire)
H ₂	676,00	12,14	271,17	97,18	404,83	7,65
CH ₄	1654,90	29,72	2,66	0,95	1652,24	31,24
C ₂ H ₄	1648,77	29,61	2,65	0,95	1646,12	31,12
C ₂ H ₆	300,69	5,40	0,48	0,17	300,21	5,68
C ₃ H ₆	642,02	11,53	1,03	0,37	640,99	12,12
C ₄ H ₆ BD	127,51	2,29	0,21	0,08	127,30	2,41
C ₄ H ₈	119,72	2,15	0,19	0,07	119,53	2,26
C ₅ H ₈	68,49	1,23	0,11	0,04	68,38	1,29
C ₅ H ₁₀	57,35	1,03	0,09	0,03	57,26	1,08
C ₆ H ₆	139,22	2,50	0,22	0,08	139,00	2,63
CO	3,90	0,07	0,01	<0,01	3,89	0,07
C ₂ H ₂	23,94	0,43	0,04	0,01	23,90	0,45
C ₃ H ₄	27,84	0,50	0,04	0,02	27,80	0,53
C ₃ H ₈	22,27	0,40	0,04	0,01	22,23	0,42
C ₄ H ₄	3,90	0,07	0,01	<0,01	3,89	0,07
C ₄ H ₁₀	15,03	0,27	0,02	0,01	15,01	0,28
C ₅ H ₁₂	7,79	0,14	0,01	<0,01	7,78	0,15
C ₆ dioléfines	10,58	0,19	0,02	0,01	10,56	0,20
C ₆ mono-oléfines	5,57	0,10	0,01	<0,01	5,56	0,11
C ₆ paraffines	12,81	0,23	0,02	0,01	12,79	0,24
Total (kmol/h)	5568,30	100%	279,03	100%	5289,27	100%

Tableau 1. Débits et compositions des flux résultant de la séparation par membrane d'une charge C₁-C₆ issue d'un vapocraquage avec un débit de 150 t/h. (Température :80°C, Pression amont : 3,5MPa, BD signifie butadiène)

Exemple 2 (selon l'invention):

[0075] Dans cet exemple, la charge à séparer dans l'étape a du procédé est une charge C₁-C₆ identique à celle de l'exemple 1, mais les conditions opératoires de la séparation sont modifiées. La membrane utilisée est une membrane polyaramide, la température de séparation est de 60°C, la pression en amont de la membrane de 6 MPa, et la pression en aval de la membrane de 0,2 MPa.

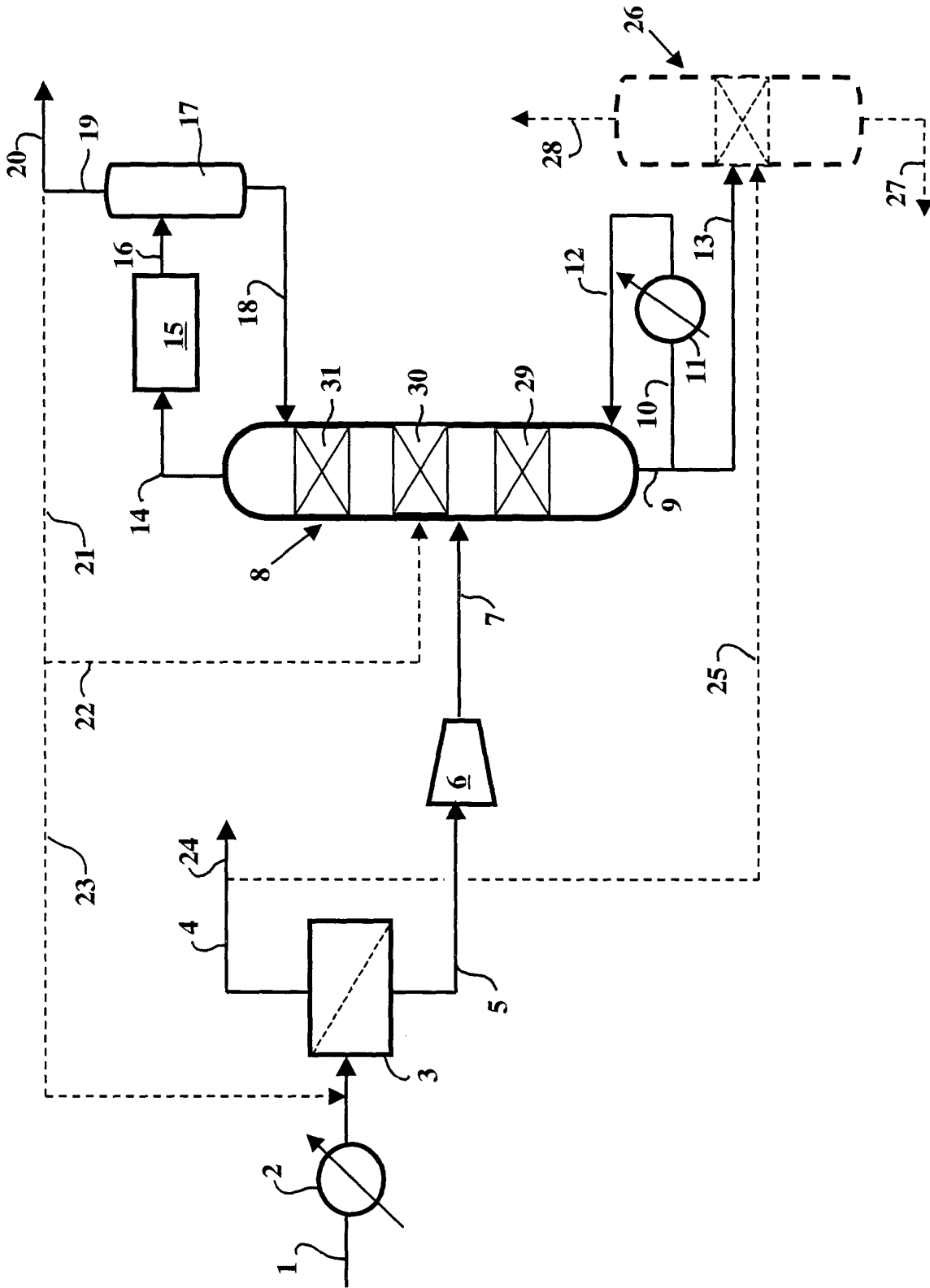
	Charge (kmol/h)	Charge (% molaire)	Perméat (kmol/h)	Perméat (% molaire)	Rétentat (kmol/h)	Rétentat (% molaire)
H ₂	676,00	12,14	235,00	97,19	441,00	8,28
CH ₄	1654,90	29,72	2,30	0,95	1652,60	31,03
C ₂ H ₄	1648,77	29,61	2,29	0,95	1646,48	30,91
C ₂ H ₆	300,69	5,40	0,42	0,17	300,27	5,64
C ₃ H ₆	642,02	11,53	0,89	0,37	641,13	12,04
C ₄ H ₆ BD	127,51	2,29	0,19	0,08	127,32	2,39
C ₄ H ₈	119,72	2,15	0,17	0,07	119,55	2,24
C ₅ H ₈	68,49	1,23	0,10	0,04	68,39	1,28
C ₅ H ₁₀	57,35	1,03	0,08	0,03	57,27	1,08
C ₆ H ₆	139,22	2,50	0,19	0,08	139,03	2,61
CO	3,90	0,07	0,01	<0,01	3,89	0,07
C ₂ H ₂	23,94	0,43	0,03	0,01	23,91	0,45
C ₃ H ₄	27,84	0,50	0,04	0,02	27,80	0,52
C ₃ H ₈	22,27	0,40	0,03	0,01	22,24	0,42
C ₄ H ₄	3,90	0,07	0,01	<0,01	3,89	0,07
C ₄ H ₁₀	15,03	0,27	0,02	0,01	15,01	0,28
C ₅ H ₁₂	7,79	0,14	0,01	<0,01	7,78	0,15
C ₆ dioléfines	10,58	0,19	0,01	0,01	10,57	0,20
C ₆ mono-oléfines	5,57	0,10	0,01	<0,01	5,56	0,10
C ₆ paraffines	12,81	0,23	0,02	0,01	12,79	0,24
Total (kmol/h)	5568,30	100%	241,81	100%	5326,48	100%

Tableau 2. Débits et compositions des flux résultant de la séparation par membrane d'une charge C₁-C₆ issue d'un vapocraquage avec un débit de 150 t/h (Température :80°C, Pression amont : 6MPa, BD signifie butadiène)

[0076] Le tableau 2 résume les compositions et débits du perméat et du rétentat après séparation au moyen de la membrane. La membrane utilisée permet de séparer l'hydrogène excédentaire et d'obtenir un rapport molaire R = hydrogène: (dioléfines+polyoléfines+acétyléniques) dans le rétentat égal à 1,01, ainsi que des sélectivités élevées en hydrogène dans le perméat et en hydrocarbures dans le rétentat (tableau 2). Ainsi, le rétentat obtenu peut être utilisé à l'étape b d'hydrogénation sélective, sans ajout ou séparation complémentaire d'hydrogène.

Revendications

- 5 1. Procédé d'hydrogénation sélective d'une charge hydrocarbonée contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures C_2+ **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une étape de séparation d'une fraction de l'hydrogène contenu dans la charge au moyen d'une membrane (étape a) et une étape d'hydrogénation sélective de l'effluent issu de l'étape a dans une colonne réactive (étape b).
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel tout ou partie de l'hydrogène séparé à l'étape a est envoyé dans une unité d'hydrogénation sélective.
3. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre une étape c d'hydrogénation de l'effluent issu de l'étape b.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel tout ou partie de l'hydrogène séparé à l'étape a est envoyé à l'étape c.
- 15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'effluent issu de l'étape a est comprimé avant d'être hydrogéné à l'étape b.
- 20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel au moins une partie de la fraction recueillie en tête de ladite colonne réactive est recyclée à l'étape a
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel au moins une partie de la fraction recueillie en tête de ladite colonne réactive est recyclée à l'étape b.
- 25 8. Procédé selon la revendication 3 dans lequel au moins une partie de la fraction recueillie en tête de ladite colonne réactive est recyclée à l'étape c.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la charge est issue d'un procédé de vapo-craquage, de craquage thermique ou de pyrolyse.
- 30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la charge comprend de l'hydrogène et des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 6.
- 35 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la membrane utilisée à l'étape a est une membrane organique.
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel la membrane organique comprend au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par : les polyimides, les polyaramides, les polycarbonates, les polysulfones, les dérivés cellulosiques ou les fluorures de polyvinyle.
- 40 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la membrane utilisée à l'étape a est une membrane minérale.
- 45 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel la membrane minérale est choisie dans le groupe constitué par : les zéolithes, les membranes à base de fibres de carbone, les membranes à base de silice microporeuse déposée sur un support poreux, les membranes céramiques et les membranes comprenant un alliage de palladium.
- 50 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel le rétentat obtenu à l'étape a présente un rapport molaire hydrogène:(dioléfines+polyoléfines+acétyléniques) compris entre 0,5 :1 et 4 :1.
- 55 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel le catalyseur utilisé à l'étape b comprend du palladium, ou du palladium et de l'argent.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 0357

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	WO 95 15934 A (CHEMICAL RES & LICENSIN) 15 juin 1995 (1995-06-15) * le document en entier * ---	1-16	C10G67/02 C10G45/32 C10G65/06 C10G70/00
D,A	US 5 679 241 A (STANLEY STEPHEN J ET AL) 21 octobre 1997 (1997-10-21) * le document en entier * ---	1-16	
D,A	US 5 368 691 A (ASSELINEAU LIONEL ET AL) 29 novembre 1994 (1994-11-29) * le document en entier * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C10G C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		18 mai 2001	Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPC FORM 1503 03 82 (P04C02)

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

EP 01 40 0357

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

18-05-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9515934 A	15-06-1995	AU 682385 B	02-10-1997
		AU 7472094 A	27-06-1995
		CA 2178612 A	15-06-1995
		CN 1141622 A	29-01-1997
		CZ 9601699 A	12-02-1997
		DE 733030 T	13-02-1997
		EP 0733030 A	25-09-1996
		ES 2113836 T	16-05-1998
		FI 962401 A	24-07-1996
		JP 9511261 T	11-11-1997
		NO 962442 A	05-08-1996
		PL 314964 A	30-09-1996
		US 6169218 B	02-01-2001
		ZA 9405342 A	01-03-1995
US 5679241 A	21-10-1997	EP 0961819 A	08-12-1999
		WO 9837169 A	27-08-1998
US 5368691 A	29-11-1994	FR 2684893 A	18-06-1993
		AT 150335 T	15-04-1997
		BR 9205022 A	22-06-1993
		CA 2085564 A	17-06-1993
		CN 1076379 A, B	22-09-1993
		DE 69218367 D	24-04-1997
		DE 69218367 T	10-07-1997
		EP 0547939 A	23-06-1993
		ES 2101821 T	16-07-1997
		JP 5269364 A	19-10-1993
		KR 242919 B	01-02-2000
		MX 9207266 A	01-06-1993
		NO 300576 B	23-06-1997
		ZA 9209676 A	14-06-1994

EPO FORM P0460

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