(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 610 168 A1**

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94870015.8**

(51) Int. Cl.[5] : **C10G 59/02,** C10G 63/02

(22) Date de dépôt : **31.01.94**

(30) Priorité : **02.02.93 BE 9300104**

(43) Date de publication de la demande :
10.08.94 Bulletin 94/32

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

(71) Demandeur : **FINA RESEARCH S.A.**
Zone Industrielle C
B-7181 Seneffe (Feluy) (BE)

(72) Inventeur : **Belloir, Pierre**
50 rue du Docteur Oblin
B-7090 Braine le Comte (BE)
Inventeur : **Romers, Eric**
Grensstraat 49 Bus 1
B-1950 Kraainem (BE)
Inventeur : **Lamotte, Christian**
Chemin de Monstreux, 15
B-7181 Arquennes (BE)
Inventeur : **Grootjans, Jacques**
Neerijresteenweg 39
B-3061 Leefdaal (BE)

(54) **Procédé de production d'essences à haut indice d'octane.**

(57) Procédé d'amélioration du rendement de production d'essences à haut indice d'octane après reforming du naphta grâce à l'introduction d'une étape de transalkylation permettant de valoriser les fractions lourde et légère issues de l'étape de reforming.

EP 0 610 168 A1

La présente invention se rapporte à un procédé pour améliorer le rendement en essences à haut indice d'octane. En particulier, la présente invention se rapporte à un procédé pour augmenter le rendement en essences à haut indice d'octane lors de l'étape de reforming du naphta.

Le reforming du naphta en vue d'améliorer la qualité des essences est un procédé bien connu. Le naphta est une fraction qui a sa température d'ébullition comprise entre 80 et 200°C et qui se compose essentiellement de paraffines, de naphtènes et d'aromatiques. La réaction la plus importante qui a lieu durant le reforming du naphta consiste en la déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques. Il est connu que le reforming catalytique a tendance à augmenter le point final du réformat par rapport au naphta et à favoriser la formation de benzène. De plus, lorsqu'on travaille à de basses pressions (de l'ordre de 1MPa ou moins) et à haute sévérité, ce qui est souvent le cas, ces phénomènes sont d'autant plus marqués. Or, parmi les exigences relatives aux essences reformulées, l'homme de l'art sait que le point final du réformat doit être suffisamment bas et que la teneur en benzène doit être limitée

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'il y avait moyen d'améliorer considérablement le rendement en essences à haut indice d'octane et à résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.

La présente invention a pour but un procédé qui permette d'augmenter le rendement en essences à haut indice d'octane, à savoir la fraction intermédiaire provenant de l'étape de reforming du naphta.

Le procédé de la présente invention pour augmenter la fraction intermédiaire est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :

a. Soumettre à un reforming catalytique une charge de naphta, par mise en contact avec un catalyseur de reforming catalytique, pour former trois fractions, une légère, une intermédiaire et une lourde.

b. Séparer les trois fractions lors d'une étape de séparation.

c. Mélanger au moins une partie de la fraction légère avec au moins une partie de la fraction lourde.

d. Soumettre le mélange issu du point c à une étape de transalkylation.

e. Introduire à l'étape b l'effluent provenant de l'étape d et récupérer une fraction intermédiaire plus importante après cette étape b.

La présente invention est également décrite à l'aide du dessin annexé, dans lequel la figure 1 représente un diagramme schématique du procédé de l'invention.

En se référant à la figure 1, on introduit par la conduite (11) une charge de naphta. Cette charge est soumise à une étape de reforming (2) lors de laquelle il y a mise en contact avec un catalyseur de reforming dans des conditions appropriées. L'effluent récupéré de l'étape de reforming par la conduite (21) est introduit dans l'étape de séparation (3) et séparé en trois fractions : la fraction légère (31), riche en benzène, et dont la température d'ébullition est généralement inférieure à 90°C, la fraction intermédiaire (32) dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 90 et 180°C et la fraction lourde (33) dont la température d'ébullition est généralement supérieure à 180°C.

Les fractions lourdes et légères sont ensuite mélangées et introduites dans un réacteur de transalkylation (4) dans lequel il y a mise en contact avec un catalyseur de transalkylation dans des conditions appropriées. Cette étape de transalkylation peut être effectuée en mode ascendant ou descendant. L'effluent provenant de cette étape de transalkylation est envoyé par la conduite (41) dans la conduite (21) où il est mélangé avec l'effluent provenant du reforming catalytique. L'ensemble est envoyé à l'étape de séparation à l'issue de laquelle une fraction intermédiaire plus importante est récupérée.

Bien que ce ne soit pas indispensable au bon fonctionnement du procédé selon la présente invention, on préfère ajouter avant l'étape de transalkylation de l'hydrogène par la conduite (51), ce qui améliore généralement la stabilité du catalyseur notamment en diminuant la cokéfaction.

De même, les conduites (311) et (331) indiquées à la figure 1 ne sont pas indispensables; elles permettent dans certains cas d'ajuster les proportions relatives des fractions lourdes et légères avant introduction dans le réacteur de transalkylation.

Le reforming catalytique des hydrocarbures est bien connu de l'homme de l'art. L'objectif du reforming catalytique est la conversion sélective des hydrocarbures saturés en aromatiques. Ce procédé permet d'obtenir des essences à haut indice d'octane ainsi que des hydrocarbures aromatiques. De nombreuses réactions ont lieu lors du reforming catalytique, la principale étant la déshydrogénation. Les catalyseurs généralement utilisés sont à double fonction : un élément métallique permet de catalyser la déshydrogénation/hydrogénation et une fonction acide catalyse les réarrangements des hydrocarbures. Ces catalyseurs contiennent habituellement une petite quantité de platine hautement dispersé (de préférence moins de 1% en poids) supporté sur de l'alumine à haute surface spécifique (de l'ordre de 150-300m^2/g) ; un deuxième métal tel que le rhénium est également souvent utilisé. Il arrive également que le catalyseur utilisé soit dispersé sur un support basique. Les conditions opératoires utilisées sont généralement une température comprise entre 400 et 550°C et une pression comprise entre 0,3 et 3,5 MPa. La réaction s'effectue en général dans des réacteurs à lits fixes ou mouvants.

La Demanderesse a trouvé d'une manière inattendue qu'en soumettant le mélange des fractions lourde et légère à une étape de transalkylation et en réintroduisant l'effluent résultant dans l'étape de séparation, on accroissait la quantité totale de fraction intermédiaire c'est-à-dire le rendement en essences à haut indice d'octane.

Bien que ce ne soit pas nécessaire pour effectuer le procédé selon la présente invention, on peut également introduire à l'étape c (étape de mélange de la fraction légère et de la fraction lourde) toute autre source de benzène dilué et/ou toute autre source de polyalkylbenzène.

Conformément à la présente invention, on peut utiliser toutes sortes de procédés de transalkylation de polyalkylbenzènes en monoalkylbenzènes. Ces procédés dans lesquels on fait réagir une charge comprenant du benzène et des polyalkylbenzènes dans un réacteur de transalkylation, en présence d'un catalyseur, pour former des monoalkylbenzènes sont bien connus de l'homme de l'art. De préférence, selon la présente invention, on utilisera un procédé semblable à celui décrit dans la demande de brevet W089/12613 au nom de Lummus Crest Inc. qui est incorporé par référence. Ce brevet décrit un procédé de transalkylation d'une charge contenant au moins un polyalkylbenzène dans un réacteur en présence d'un catalyseur de transalkylation afin de produire au moins un monoalkylbenzène caractérisé en ce que la réaction s'effectue en présence d'hydrogène. Les rapports molaire hydrogène:groupes alkyls sont de préférence compris entre 1:10 et 1:1.

Conformément à la présente invention, on peut utiliser toutes sortes de catalyseurs de transalkylation. Parmi ceux-ci, on peut citer les catalyseurs à tamis moléculaire dopés avec des composés d'hydrogénation métalliques basés sur des métaux du groupe VIII du tableau périodique des éléments, tels que, en particulier, le nickel, le palladium et le platine. Les tamis moléculaires à larges pores seront particulièrement adaptés; on utilisera de préférence ceux ayant un indice de contrainte inférieur à 1. La définition de l'indice de contrainte et son calcul sont donnés à la colonne 5 du brevet US 4,211,886. On utilisera de préférence des catalyseurs de type mordénite, en particulier des catalyseurs de type mordénite légèrement déficients en aluminium et ayant un rapport molaire silice/alumine allant jusque 30, de préférence jusque 20. Parmi les catalyseurs de type mordénite qui peuvent être utilisés selon la présente invention, on peut également citer ceux décrits dans les brevets US 4,665,258 et US 4,723,048.

Un des avantages apporté grâce au procédé de la présente invention consiste en la valorisation de la fraction lourde issue de l'étape de reforming.

Un autre avantage du procédé de la présente invention consiste en ce qu'il permet de traiter des charges de naphta sans traitement préalable au reforming. En effet, il est connu de l'homme de l'art qu'afin de minimiser la quantité de fraction lourde après reforming, il est préférable de traiter la charge de naphta de départ en retirant les composés à hautes températures d'ébullition. Selon le procédé de la présente invention cette étape de prétraitement du naphta n'est plus nécessaire ce qui représente un avantage considérable.

Après l'étape de reforming, la fraction légère obtenue est riche en benzène. Dans l'art antérieur, cette fraction légère était incorporée dans les essences ce qui nécessitait bien souvent un traitement afin de limiter la teneur en benzène des essences. Cette étape supplémentaire n'est plus nécessaire selon le procédé de la présente invention car la teneur en benzène est automatiquement limitée suite à la conversion du benzène lors de l'étape de transalkylation.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple

Après avoir soumis une charge de naphta à une étape de reforming catalytique (les compositions respectives de la charge et de l'effluent sont indiquées au tableau 1) et après avoir procédé à la séparation par distillation des fractions légère, intermédiaire et lourde, on a mélangé la totalité des fractions légère et lourde. On a ajouté au mélange de l'hydrogène et on a introduit l'ensemble dans un réacteur de transalkylation.

Le catalyseur utilisé est à base de nickel (1,6% en poids) déposé sur une mordénite dont le rapport molaire silice/alumine est de 8,8. Ce catalyseur a été activé de la façon suivante : sous 6 MPa, avec un débit d'hydrogène, la température est montée progressivement à 200°C et maintenue 12 heures. Puis, la température est montée à 360°C et stabilisée 4 heures. Ensuite, le réacteur est refroidi à 200°C.

Les conditions opératoires de la transalkylation sont indiquées au tableau 2. La composition de l'effluent de transalkylation est également indiquée au tableau 2.

TABLEAU 1

	CHARGE(%POIDS)	EFFLUENT(%POIDS)
n PARAFFINES		
4	0	0,4
5	0	1,4
6	3,9	1,9
7	7,5	1,0
8	5,4	0,2
9	3,4	0
10	1,5	0
11	0	0
total	21,6	5,0
i PARAFFINES		
4	0	0,2
5	0	0
6	2,0	4,5
7	8,2	4,1
8	9,5	0
9	4,9	0
10	2,2	0
11	1,0	0,1
total	27,6	8,8
NAPHTENES		
4	0	0
5	0	2,3
6	6,0	0,6
7	11,9	0,2
8	10,8	0,5
9	7,2	0
60	0,9	0
11	0	0
total	36,8	3,6
AROMATIQUES		
6	0,9	7,6
7	4,2	26,3
8	6,4	35,6
9	1,9	9,8
10	0,5	3,1
11	0	0,1
total	14,0	82,5
TOTAL	100	100

TABLEAU 2

Température (°C)	331	340	350	360	359
H2/polyalkylbenzene (rapport molaire)	4,5	4,5	4,5	4,5	9,0
Benzène/polyalkylbenzènes (rapport molaire)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Pression (MPa)	6	6	6	6	6
Vitesse linéaire (l/l h)	2	2	2	2	1
Durée (heures)	48	72	96	120	144
Conversion du benzène (en %molaire)	26	27	30	38	48
Composition (%poids)					
fraction légère	71	70,6	68,7	68,9	57,8
fraction intermédiaire	14,8	17,3	20,5	21,6	36,0
fraction lourde	14,2	12,1	10,8	9,5	6,2

Revendications

1. Procédé pour augmenter le rendement en essences à haut indice d'octane caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :
   a. Soumettre à un reforming catalytique une charge de naphta, par mise en contact avec un catalyseur de reforming catalytique, pour former trois fractions, une légère, une intermédiaire et une lourde.
   b. Séparer les trois fractions lors d'une étape de séparation.
   c. Mélanger au moins une partie de la fraction légère avec au moins une partie de la fraction lourde.
   d. Soumettre le mélange issu du point c à une étape de transalkylation.
   e. Introduire à l'étape b l'effluent provenant de l'étape d et récupérer une fraction intermédiaire plus importante après cette étape b.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la totalité de la fraction légère et de la fraction lourde est introduite à l'étape d.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'étape de transalkylation se déroule en présence d'hydrogène.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que une source différente de benzène et/ou de polyalkylbenzène est ajoutée à l'étape c.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'étape de transalkylation se déroule en présence d'un catalyseur de transalkylation choisi parmi les tamis moléculaires à larges pores ayant un indice de contrainte inférieur à 1.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le catalyseur de transalkylation est une mordénite.

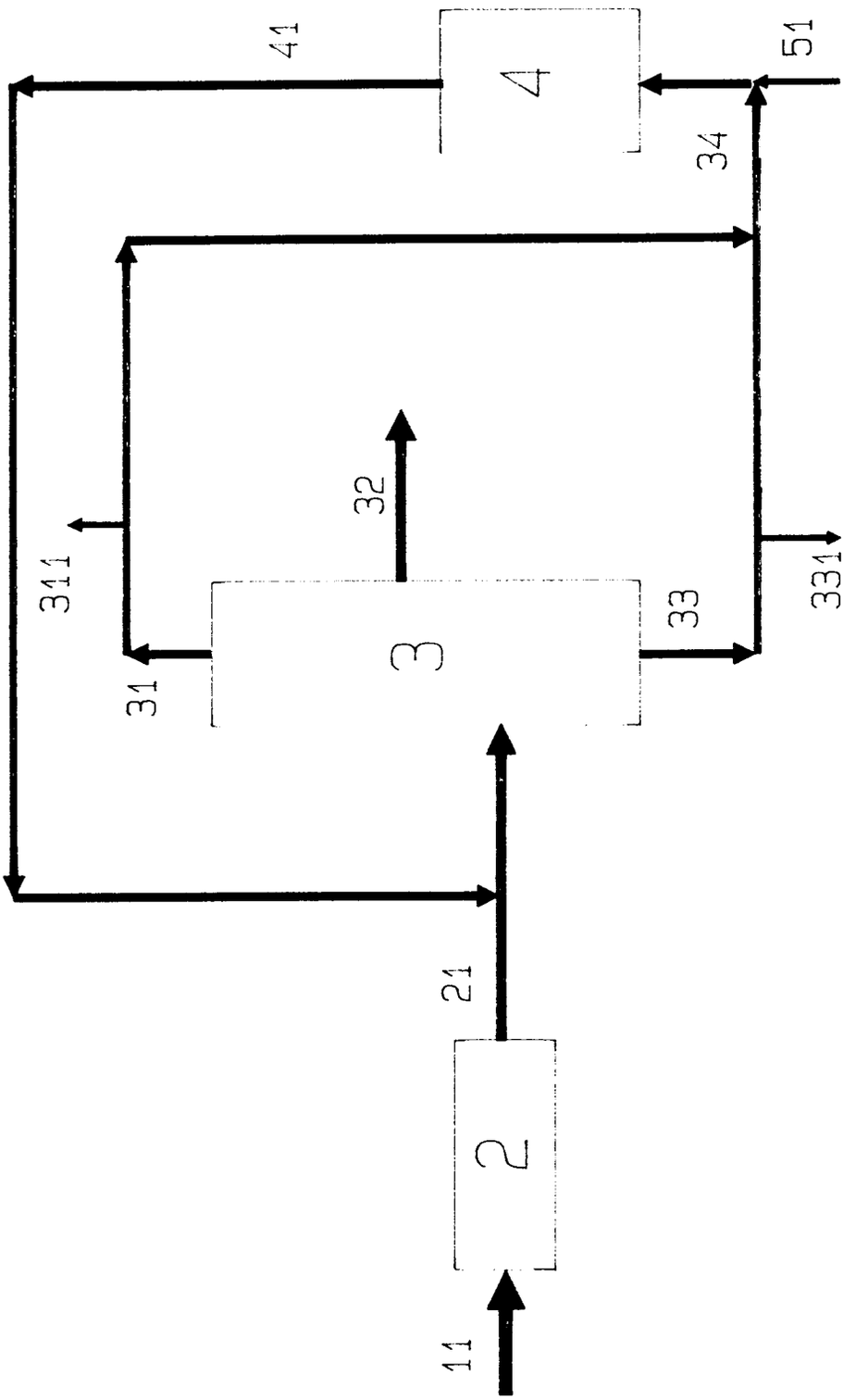


FIG.1

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 87 0015

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
X Y	US-A-3 927 136 (TEXACO) * revendications 1-13; figure 1 *	1-3,5,6 4	C10G59/02 C10G63/02
Y	US-A-5 053 573 (MOBIL OIL) * revendications 1-19 *	4	
A	US-A-4 211 886 (MOBIL OIL)		
A	US-A-4 078 990 (MOBIL OIL)		
A	EP-A-0 422 727 (ENIMONT ANIC)		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
C10G C10L

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	16 Mars 1994	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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)