



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1996/12/27

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1997/06/28

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/03/06

(30) Priorité/Priority: 1995/12/27 (FR95 15 529)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 11/02* (2006.01),
C07C 5/27 (2006.01), *C07C 7/08* (2006.01),
C10G 65/08 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
MIKITENKO, PAUL, FR;
TRAVERS, CHRISTINE, FR;
COSYNS, JEAN, FR;
CAMERON, CHARLES, FR;
NOCCA, JEAN-LUC, FR;
MONTECOT, FRANCOISE, FR

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

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE REDUCTION SELECTIVE DE LA TENEUR EN BENZENE ET EN COMPOSES INSATURES
LEGERES D'UNE COUPE D'HYDROCARBURES

(54) Title: PROCESS FOR SELECTIVE REDUCTION OF BENZENE AND OF LIGHT UNSATURATED COMPOUNDS IN
A SECTION OF HYDROCARBONS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant des hydrocarbures C_5^+ et comprenant au moins un composé insaturé C_6^+ dont du benzène, tel que: - on traite ladite charge dans une zone de distillation, associée à une zone d'hydrogénation; comportant au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise l'hydrogénation des composés insaturés C_6^+ contenus dans la charge, et dont la charge est prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement et représentant au moins une partie du liquide coulant dans la zone de distillation, et dont l'effluent est réintroduit dans la zone de distillation, assurant la continuité de la distillation, les effluents de tête et de fond de la zone de distillation étant très appauvris en composés insaturés C_6^+ , - on traite l'effluent soutiré en tête de zone de distillation dans une zone d'isomérisation des paraffines C_5 et/ou C_6 .

PRECIS DE LA DIVULGATION

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant des hydrocarbures C_5^+ et comprenant au moins un composé insaturé C_6^+ dont du benzène, tel que:

- on traite ladite charge dans une zone de distillation, associée à une zone d'hydrogénation, comportant au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise l'hydrogénation des composés insaturés C_6^+ contenus dans la charge, et dont la charge est prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement et représentant au moins une partie du liquide coulant dans la zone de distillation, et dont l'effluent est réintroduit dans la zone de distillation, assurant la continuité de la distillation, les effluents de tête et de fond de la zone de distillation étant très appauvris en composés insaturés C_6^+ ,
- on traite l'effluent soutiré en tête de zone de distillation dans une zone d'isomérisation des paraffines C_5 et/ou C_6 .

Figure 1 à publier.

PROCEDE DE REDUCTION SELECTIVE DE LA TENEUR EN
BENZENE ET EN COMPOSES INSATURES LEGERS D'UNE
COUPE D'HYDROCARBURES

L'invention concerne un procédé de réduction sélective de la teneur en composés insaturés légers (c'est-à-dire contenant au plus six atomes de carbone par molécule) dont le benzène, d'une coupe d'hydrocarbures comportant essentiellement au moins 5 atomes de carbone par molécule, sans perte sensible de l'indice d'octane, ledit procédé comprenant le passage de ladite coupe dans une zone de distillation associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation, suivi du passage d'une partie de l'effluent de la zone de distillation comprenant principalement des hydrocarbures C₅-C₆, c'est-à-dire contenant 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule, dans une zone d'isomérisation de paraffines.

10

Compte tenu de la nocivité reconnue du benzène et des oléfines, composés insaturés, la tendance générale est de réduire la teneur de ces constituants dans les essences.

Le benzène a des propriétés cancérigènes et il est par conséquent exigé de limiter au maximum toute possibilité de polluer l'air ambiant, notamment en l'excluant pratiquement des carburants automobiles. Aux Etats-Unis les carburants reformulés ne doivent pas contenir plus de 1% de benzène; en Europe, même si les spécifications ne sont pas encore aussi sévères, il est préconisé de tendre progressivement vers cette valeur.

20

Les oléfines ont été reconnues comme étant parmi les hydrocarbures les plus réactifs dans le cycle de réactions photochimiques avec les oxydes d'azote, qui se produit dans l'atmosphère et qui conduit à la formation d'ozone. Une élévation de la concentration d'ozone dans l'air peut être source de troubles respiratoires. La diminution de la teneur en oléfines des essences, et plus particulièrement des oléfines les plus légères qui ont le plus tendance à se volatiliser lors des manipulations du carburant, est par conséquent souhaitable.

30

La teneur en benzène d'une essence est très largement dépendante de celle de la composante réformat de cette essence. Le réformat résulte d'un traitement catalytique de naphta destiné à produire des hydrocarbures aromatiques, comprenant principalement de 6 à 9 atomes de carbone dans leur molécule et dont l'indice d'octane très élevé confère à l'essence ses propriétés antidétonantes.

Pour les raisons de nocivité décrites ci-dessus, il est donc nécessaire de réduire au maximum la teneur en benzène du réformat. Plusieurs voies sont envisageables.

- 5 Une première voie consiste à limiter, dans le naphta constituant la charge d'une unité de reformage catalytique, la teneur en précurseurs du benzène, tels que le cyclohexane et le méthylcyclopentane. Cette solution permet effectivement de réduire sensiblement la teneur en benzène de l'effluent de l'unité de reformage mais ne peut suffire à elle seule lorsqu'il s'agit de descendre à des teneurs aussi
- 10 basses que 1 %. Une seconde voie consiste à éliminer, par distillation, une fraction légère du réformat contenant le benzène. Cette solution conduit à une perte de l'ordre de 15 à 20% d'hydrocarbures qui seraient valorisables dans les essences. Une troisième voie consiste à extraire le benzène présent dans l'effluent de l'unité de reformage. Plusieurs techniques connues sont en principe applicables :
- 15 extraction par solvant, distillation extractive, adsorption. Aucune de ces techniques n'est appliquée industriellement, car aucune ne permet d'extraire sélectivement le benzène d'une manière économique. Une quatrième voie consiste à transformer chimiquement le benzène pour le convertir en un constituant non visé par les limitations légales. L'alkylation par l'éthylène par exemple transforme le benzène
- 20 principalement en éthylbenzène. Cette opération est cependant onéreuse du fait de l'intervention de réactions secondaires qui nécessitent des séparations coûteuses en énergie.

Le benzène d'un réformat peut également être hydrogéné en cyclohexane.

25 Comme il est impossible d'hydrogéner sélectivement le benzène d'un mélange d'hydrocarbures contenant également du toluène et des xylènes, il est donc nécessaire de fractionner préalablement ce mélange de manière à isoler une coupe ne contenant que le benzène, qui peut alors être hydrogéné. Il a également été décrit un procédé dans lequel le catalyseur d'hydrogénation du benzène est

30 inclus dans la zone de rectification de la colonne de distillation qui sépare le benzène des autres aromatiques (Benzene Reduction - Kerry Rock and Gary Gildert CDTECH - 1994 Conference on Clean Air Act Implementation and Reformulated Gasoline - Oct. 94), ce qui permet de réaliser une économie d'appareillage.

L'hydrogénation du benzène d'un réformat conduit à une perte d'indice d'octane. Cette perte d'octane peut être compensée par l'adjonction de composés d'indice d'octane élevé, par exemple des éthers tels que le MTBE ou l'ETBE, ou des hydrocarbures paraffiniques ramifiés. Ces hydrocarbures paraffiniques ramifiés
5 peuvent être générés à partir du réformat lui-même, par isomérisation des paraffines linéaires. Il est cependant connu que les catalyseurs d'isomérisation des paraffines linéaires en paraffines branchées ne sont pas inactifs vis-à-vis d'hydrocarbures d'autres familles chimiques. Parmi ceux qui distillent avec le benzène du fait du phénomène d'azéotropie, le cyclohexane par exemple est
10 converti partiellement en méthylcyclopentane. Cette réaction de produits naphténiques est en concurrence sur le catalyseur avec la réaction d'isomérisation des paraffines et en réduit par conséquent l'avancement. D'autre part les isoparaffines à 7 atomes de carbone par molécule subissent un craquage qui conduit d'une part à un encrassement progressif du catalyseur d'isomérisation,
15 donc à une activité moindre, et d'autre part, à une diminution du rendement du produit recherché, c'est-à-dire du réformat léger à inclure dans l'essence.

Le procédé selon l'invention évite les désavantages cités, c'est-à-dire qu'il permet de produire au moindre coût, à partir d'un réformat brut, un réformat appauvri en
20 benzène ou, si nécessaire, quasi totalement épuré de benzène ainsi que d'autres hydrocarbures insaturés contenant au plus six atomes de carbone par molécule tels que les oléfines légères, sans perte significative de rendement, et avec très peu de perte ou avec un gain d'indice d'octane.

25 Le procédé est caractérisé par l'intégration des trois opérations de distillation, d'hydrogénation et d'isomérisation agencées et opérées de manière à éviter au moins en partie, de préférence en majeure partie, l'entraînement, par azéotropie avec le benzène, de cyclohexane et des isoparaffines à 7 atomes de carbone par molécule, dans le distillat qui est dirigé vers l'isomérisation. Ainsi le procédé selon
30 l'invention réalise au moins partiellement l'hydrogénation sélective du benzène et de tout composé insaturé comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et différent du benzène, éventuellement présent dans la charge.

Le procédé selon l'invention est un procédé de traitement d'une charge, constituée
35 en majeure partie par des hydrocarbures comportant au moins 5, de préférence entre 5 et 9 atomes de carbone par molécule, et comprenant au moins un

composé insaturé comportant au plus six atomes de carbone par molécule dont du benzène, tel que:

- on traite ladite charge dans une zone de distillation, comportant une zone d'épuisement et une zone de rectification, associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation, comportant au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule, c'est-à-dire comprenant jusqu'à six (inclus) atomes de carbone par molécule, et contenus dans la charge, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'un flux gazeux comprenant, de préférence en majeure partie, de l'hydrogène, la charge de la zone réactionnelle étant prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement et représentant au moins une partie, de préférence la majeure partie, du liquide coulant dans la zone de distillation, de préférence coulant dans la zone de rectification et de façon encore plus préférée coulant à un niveau intermédiaire de la zone de rectification, l'effluent de la zone réactionnelle étant au moins en partie, de préférence en majeure partie, réintroduit dans la zone de distillation, de manière à assurer la continuité de la distillation, et de façon à sortir finalement en tête de la zone de distillation un effluent très appauvri en composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule, et en fond de zone de distillation un effluent également appauvri en composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule.

- on traite dans une zone d'isomérisation au moins une partie, de préférence la majeure partie, de l'effluent soutiré en tête de zone de distillation, ladite partie renfermant des paraffines contenant 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule (c'est-à-dire choisies dans le groupe formé par les paraffines comportant 5 atomes de carbone par molécule et les paraffines comportant 6 atomes de carbone par molécule), éventuellement en présence d'une autre coupe comprenant des paraffines renfermant en majeure partie 5 et/ou 6 atomes de carbones par molécule, en présence d'un catalyseur d'isomérisation, de façon à obtenir un isomérat.

L'autre coupe comprenant des paraffines renfermant en majeure partie 5 et/ou 6 atomes de carbones par molécule, éventuellement présente dans la charge d'isomérisation avec la partie de l'effluent soutiré en tête de zone de distillation,

provient de toute source connue de l'homme du métier. On peut citer à titre indicatif une coupe dite de naphta léger provenant d'une unité de fractionnement de naphta.

- 5 La charge qui alimente la zone de distillation est introduite dans ladite zone généralement au moins à un niveau de ladite zone, de préférence principalement à un seul niveau de ladite zone.

La zone de distillation comprend généralement au moins une colonne munie d'au moins un interne de distillation choisi dans le groupe formé par les plateaux, les garnissages en vrac et les garnissages structurés, ainsi qu'il est connu de l'homme du métier, tel que l'efficacité globale totale est généralement au moins égale à cinq étages théoriques. Dans les cas connus de l'homme du métier où la mise en oeuvre d'une seule colonne pose des problèmes, on préfère généralement scinder
10 ladite zone de façon à utiliser finalement au moins deux colonnes qui, mises bout à bout, réalisent ladite zone, c'est-à-dire que les zones de rectification, éventuellement réactionnelle et d'épuisement se répartissent sur les colonnes. En pratique, lorsque la zone réactionnelle est au moins en partie interne à la zone de distillation, la zone de rectification ou la zone d'épuisement, et de préférence la
15 zone d'épuisement, peut généralement se trouver dans au moins une colonne différente de la colonne comprenant la partie interne de la zone réactionnelle.

La zone réactionnelle d'hydrogénation comprend généralement au moins un lit catalytique d'hydrogénation, de préférence de 1 à 4 lit(s) catalytique(s) ; dans le
25 cas où au moins deux lits catalytiques se trouvent incorporés dans la zone de distillation, ces deux lits sont éventuellement séparés par au moins un interne de distillation. La zone réactionnelle d'hydrogénation réalise au moins partiellement l'hydrogénation du benzène présent dans la charge, généralement de telle façon que la teneur en benzène de l'effluent de tête soit au maximum
30 égale à une certaine teneur, et ladite zone réactionnelle réalise au moins en partie, de préférence en majeure partie, l'hydrogénation de tout composé insaturé comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et différent du benzène, éventuellement présent dans la charge.

- 35 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention est tel que la zone réactionnelle d'hydrogénation est au moins en partie, de

préférence en totalité, interne à la zone de distillation. Alors, pour la partie de la zone réactionnelle interne à la zone de distillation, le prélèvement de liquide est fait naturellement par écoulement dans la partie de la zone réactionnelle interne à la zone de distillation, et la réintroduction de l'effluent en zone de distillation se fait aussi naturellement par écoulement du liquide à partir de la zone réactionnelle interne à la zone de distillation de manière à assurer la continuité de la distillation. De plus, le procédé selon l'invention est de préférence tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation, et de façon encore plus préférée tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène et tel que la vapeur de distillation est séparée dudit liquide, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, indépendamment du mode de réalisation précédent, le procédé selon l'invention est tel que la zone réactionnelle d'hydrogénation est au moins en partie, de préférence en totalité, externe à la zone de distillation. Alors l'effluent d'au moins un lit catalytique de la partie externe de la zone de déshydrogénation est réintroduit généralement sensiblement à proximité d'un niveau de prélèvement, de préférence du niveau de prélèvement qui a alimenté ledit lit catalytique. Généralement, le procédé selon l'invention comprend de 1 à 4 niveau(x) de prélèvement qui alimente(nt) la partie externe de la zone d'hydrogénation. Alors, deux cas peuvent se présenter. Dans le premier cas, la partie externe de la zone d'hydrogénation est alimentée par un seul niveau de prélèvement, et alors, si ladite partie comprend au moins deux lits catalytiques répartis dans au moins deux réacteurs, lesdits réacteurs sont disposés en série ou en parallèle. Dans le second cas, préféré selon la présente invention, la partie externe de la zone d'hydrogénation est alimentée par au moins deux niveaux de prélèvement.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, qui combine les deux modes de réalisation décrits précédemment, le procédé selon l'invention est tel que la zone d'hydrogénation est à la fois partiellement incorporée dans la zone de distillation, c'est-à-dire interne à la zone de distillation, et partiellement externe à la zone de distillation. Selon un tel mode de réalisation, la zone d'hydrogénation comprend au moins deux lits catalytiques, au moins un lit catalytique étant interne

à la zone de distillation, et au moins un autre lit catalytique étant externe à la zone de distillation. Dans le cas où la partie externe de la zone d'hydrogénation comporte au moins deux lits catalytiques, chaque lit catalytique est alimenté par un seul niveau de prélèvement, de préférence associé à un seul niveau où l'effluent dudit lit catalytique de la partie externe de la zone d'hydrogénation est réintroduit, ledit niveau de prélèvement étant distinct du niveau de prélèvement qui alimente l'(es) autre(s) lit(s) catalytique(s). Généralement, le liquide à hydrogéner, soit partiellement, soit totalement, circule d'abord dans la partie externe de la zone d'hydrogénation puis la partie interne de ladite zone. La partie de la zone réactionnelle interne à la zone de distillation a les caractéristiques décrites dans le premier mode de réalisation. La partie de la zone réactionnelle externe à la zone de distillation a les caractéristiques décrites dans le deuxième mode de réalisation.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, indépendamment ou non des modes de réalisation précédents, le procédé selon l'invention est tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant ou contre-courant, de préférence co-courant, à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la zone d'hydrogénation.

Pour la réalisation de l'hydrogénation selon le procédé de l'invention, le rapport molaire théorique d'hydrogène nécessaire pour la conversion désirée du benzène est de 3. La quantité d'hydrogène distribué, dans le flux gazeux, avant ou dans la zone d'hydrogénation est éventuellement en excès par rapport à cette stoechiométrie, et ce d'autant plus que l'on doit hydrogéner, en plus du benzène présent dans la charge, au moins partiellement tout composé insaturé comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et présent dans ladite charge. L'hydrogène en excès, si il en existe, peut être avantageusement récupéré par exemple selon l'une des techniques décrites ci-après. Selon une première technique, l'hydrogène en excès qui sort en tête de zone de distillation est récupéré, puis comprimé et réutilisé dans la zone d'hydrogénation. Selon une deuxième technique, l'hydrogène en excès qui sort en tête de zone de distillation est récupéré, puis comprimé et réutilisé dans la zone d'isomérisation. Selon une troisième technique, l'hydrogène en excès qui sort en tête de zone de distillation est récupéré, puis injecté en amont des étapes de compression associées à une unité de réformage catalytique, en mélange avec de l'hydrogène provenant de

ladite unité, ladite unité opérant de préférence à basse pression, c'est-à-dire généralement une pression inférieure à 8 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$).

L'hydrogène utilisé selon l'invention pour l'hydrogénation des composés insaturés
5 comprenant au plus six atomes de carbone par molécule, et compris dans le flux gazeux, peut provenir de toutes sources produisant de l'hydrogène à au moins 50 % volume de pureté, de préférence au moins 80 % volume de pureté et de façon encore plus préférée au moins 90 % volume de pureté. Par exemple, on peut citer l'hydrogène provenant des procédés de réformage catalytique, de méthanation, de
10 P.S.A. (adsorption par alternance de pression), de génération électrochimique, de vapocraquage ou de réformage à la vapeur. On peut également envisager, par exemple, que l'hydrogène injecté dans le procédé d'hydrogénation passe d'abord par l'étape d'isomérisation. Dans un tel cas, de l'hydrogène est injecté dans l'unité d'isomérisation pour retarder la désactivation du catalyseur d'isomérisation par
15 dépôt de carbone. L'hydrogène non consommé de la zone d'isomérisation peut être ensuite purifié puis utilisé dans l'unité d'hydrogénation.

Une des réalisations préférées du procédé selon l'invention, indépendante ou non des réalisations précédentes, est telle que l'effluent de fond de la zone de
20 distillation est mélangé au moins en partie à l'effluent d'isomérisation. Le mélange ainsi obtenu peut, après stabilisation éventuelle, être utilisé comme carburant soit directement, soit par incorporation aux fractions carburants.

Généralement, de façon préférée, les conditions opératoires sont judicieusement
25 choisies, en relation avec la nature de la charge et avec d'autres paramètres connus du spécialiste de la distillation réactive, tel que le rapport distillat/charge, de telle manière que l'effluent de tête de la zone de distillation est pratiquement exempt de cyclohexane et d'isoparaffines comprenant 7 atomes de carbone par molécule. Ainsi, le procédé selon l'invention est généralement et de façon préférée
30 tel que l'effluent de tête de la zone de distillation est pratiquement exempt de cyclohexane et d'isoparaffines comprenant 7 atomes de carbone par molécule.

Lorsque la zone d'hydrogénation est au moins en partie incorporée à la zone de distillation, le catalyseur d'hydrogénation peut être disposé dans ladite partie
35 incorporée suivant les différentes technologies proposées pour conduire des distillations catalytiques. Elles sont essentiellement de deux types.

Suivant le premier type de technologies, la réaction et la distillation procèdent simultanément dans le même espace physique, comme l'enseignent par exemple la demande de brevet WO-A-90/02.603, les brevets US-A-4.471.154, US-A-4.475.005, US-A-4.215.011, US-A-4.307.254, US-A-4.336.407, 5 US-A-4.439.350, US-A-5.189.001, US-A-5.266.546, US-A-5.073.236, US-A-5.215.011, US-A-5.275.790, US-A-5.338.517, US-A-5.308.592, US-A-5.236.663, US-A-5.338.518, ainsi que les brevets EP-B1-0.008.860, EP-B1-0.448.884, EP-B1-0.396.650 et EP-B1-0.494.550 et la demande de brevet EP-A1-0.559.511. Le catalyseur est alors généralement en contact avec une 10 phase liquide descendante, générée par le reflux introduit au sommet de la zone de distillation, et avec une phase vapeur ascendante, générée par la vapeur de rebouillage introduite en fond de zone. Selon ce type de technologies, le flux gazeux comprenant de l'hydrogène nécessaire à la zone réactionnelle, pour la réalisation du procédé selon l'invention, pourrait être joint à la phase vapeur, 15 sensiblement à l'entrée d'au moins un lit catalytique de la zone réactionnelle.

Suivant le second type de technologies, le catalyseur est disposé de telle façon que la réaction et la distillation procèdent généralement de manière indépendante et consécutive, comme l'enseignent par exemple les brevets US-A-4.847.430, 20 US-A-5.130.102 et US-A-5.368.691, la vapeur de la zone de distillation ne traversant pratiquement pas tout lit catalytique de la zone réactionnelle. Ainsi le procédé selon l'invention est généralement tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène et tel que la vapeur de distillation n'est pratiquement pas en contact 25 avec le catalyseur (ce qui se traduit généralement en pratique par le fait que ladite vapeur est séparée dudit liquide à hydrogéner), pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation. Dans tous les cas de ce second type de technologies, tout lit catalytique de la partie de la zone réactionnelle qui est dans la zone de distillation est généralement tel que le flux gazeux comprenant de 30 l'hydrogène et le flux du liquide qui va réagir circulent à co-courant, généralement ascendant, à travers ledit lit, même si globalement, dans la zone de distillation catalytique, le flux gazeux comprenant de l'hydrogène et le flux du liquide qui va réagir circulent à contre-courant. De tels systèmes comportent généralement au moins un dispositif de distribution de liquide qui peut être par exemple un 35 répartiteur de liquide, dans tout lit catalytique de la zone réactionnelle. Néanmoins, dans la mesure où ces technologies ont été conçues pour des réactions

catalytiques intervenant entre des réactifs liquides, elles ne peuvent convenir sans modification pour une réaction catalytique d'hydrogénation, pour laquelle l'un des réactifs, l'hydrogène, est à l'état gazeux. Pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation, il est donc généralement nécessaire
5 d'adjoindre un dispositif de distribution de flux gazeux comprenant de l'hydrogène, par exemple selon l'une des trois techniques décrites ci-après. Ainsi, la partie interne de la zone d'hydrogénation comporte au moins un dispositif de distribution de liquide et au moins un dispositif de distribution de flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone
10 d'hydrogénation. Selon une première technique, le dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé avant le dispositif de distribution de liquide, et donc avant le lit catalytique. Selon une deuxième technique, le dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé au niveau du dispositif de distribution de liquide, de telle façon que le flux gazeux
15 comprenant de l'hydrogène soit introduit dans le liquide avant le lit catalytique. Selon une troisième technique, le dispositif de distribution de flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé après le dispositif de distribution de liquide, et donc au sein du lit catalytique, de préférence non loin dudit dispositif de distribution du liquide dans ledit lit catalytique. Les termes "avant" et "après"
20 utilisés ci-avant s'entendent par rapport au sens de circulation du liquide qui va traverser le lit catalytique, c'est-à-dire généralement dans le sens ascendant.

Une des réalisations préférées du procédé selon l'invention est telle que le catalyseur de la partie interne de la zone d'hydrogénation est disposé dans la zone
25 réactionnelle suivant le dispositif de base décrit dans le brevet US-A-5.368.691, aménagé de manière que tout lit catalytique interne à la zone de distillation soit alimenté par un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, régulièrement distribué à sa base, par exemple selon l'une des trois techniques décrites ci-avant. Suivant cette technologie, si la zone de distillation comprend une seule colonne et si la
30 zone d'hydrogénation est en totalité interne à ladite colonne, le catalyseur compris dans tout lit catalytique, interne à la zone de distillation, est alors en contact avec une phase liquide ascendante, générée par le reflux introduit au sommet de la colonne de distillation, et avec le flux gazeux comprenant de l'hydrogène qui circule dans le même sens que le liquide; le contact avec la phase vapeur de la
35 distillation est évité en faisant transiter cette dernière par au moins une cheminée spécialement aménagée.

Lorsque la zone d'hydrogénation est au moins en partie interne à la zone de distillation, les conditions opératoires de la partie de la zone d'hydrogénation interne à la zone de distillation sont liées aux conditions opératoires de la distillation. La distillation est conduite de manière que son produit de fond
5 contienne la majeure partie du cyclohexane et des isoparaffines à 7 atomes de carbone de la charge, ainsi que du cyclohexane formé par hydrogénation du benzène. Elle est réalisée sous une pression généralement comprise entre 2 et 20 bar, de préférence entre 4 et 10 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), avec un taux de reflux compris entre 1 et 10, et de préférence compris entre 3 et 6. La température de
10 tête de zone est comprise généralement entre 40 et 180°C et la température de fond de zone est comprise généralement entre 120 et 280°C. La réaction d'hydrogénation est conduite dans des conditions qui sont le plus généralement intermédiaires entre celles établies en tête et en fond de zone de distillation, à une température comprise entre 100 et 200°C, et de préférence comprise entre 120 et
15 180°C, et à une pression comprise entre 2 et 20 bar, de préférence entre 4 et 10 bar. Le liquide soumis à l'hydrogénation est alimenté par un flux gazeux comprenant de l'hydrogène dont le débit dépend de la concentration en benzène dans ledit liquide et, plus généralement, des composés insaturés comportant au plus six atomes de carbone par molécule de la charge de la zone de distillation. Il
20 est généralement au moins égal au débit correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation en jeu (hydrogénation du benzène et des autres composés insaturés comportant au plus six atomes de carbone par molécule, compris dans la charge d'hydrogénation) et au plus égal au débit correspondant à 10 fois la stoechiométrie, de préférence compris entre 1 et 6 fois la stoechiométrie,
25 de manière encore plus préférée compris entre 1 et à 3 fois la stoechiométrie.

Lorsque la zone d'hydrogénation est en partie externe à la zone de distillation, le catalyseur disposé dans ladite partie externe l'est suivant toute technologie connue de l'homme de métier dans des conditions opératoires (température, pression...)
30 indépendantes ou non, de préférence indépendantes, des conditions opératoires de la zone de distillation.

Dans la partie de la zone d'hydrogénation externe à la zone de distillation, les conditions opératoires sont généralement les suivantes. La pression requise pour
35 cette étape d'hydrogénation est généralement comprise entre 1 et 60 bar absolus, de préférence entre 2 et 50 bar et de façon encore plus préférée entre 5 et 35 bar.

La température opératoire de la partie externe de la zone d'hydrogénation est généralement comprise entre 100 et 400 °C, de préférence entre 120 et 350 °C et de façon préférée entre 140 et 320 °C. La vitesse spatiale au sein de la partie externe de ladite zone d'hydrogénation, calculée par rapport au catalyseur, est
5 généralement comprise entre 1 et 50 et plus particulièrement entre 1 et 30 h⁻¹ (volume de charge par volume de catalyseur et par heure). Le débit d'hydrogène correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation en jeu est compris entre 0,5 et 10 fois ladite stoechiométrie, de préférence entre 1 et 6 fois ladite stoechiométrie et de façon encore plus préférée entre 1 et 3 fois ladite
10 stoechiométrie. Mais les conditions de température et de pression peuvent aussi, dans le cadre du procédé de la présente invention, être comprises entre celles qui sont établies en tête et en fond de zone de distillation.

De façon plus générale, quelle que soit la position de la zone d'hydrogénation par rapport à la zone de distillation, le catalyseur utilisé dans la zone d'hydrogénation
15 selon le procédé de la présente invention comprend généralement au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le platine, utilisé tel quel ou de préférence déposé sur un support. Le métal doit généralement se trouver sous forme réduite au moins pour 50 % en poids de sa totalité. Mais tout autre
20 catalyseur d'hydrogénation connu de l'homme du métier peut également être choisi.

Lors de l'utilisation du platine, le catalyseur peut contenir avantageusement au moins un halogène dans une proportion en poids par rapport au catalyseur
25 comprise entre 0,2 et 2 %. De manière préférée, on utilise le chlore ou le fluor ou la combinaison des deux dans une proportion par rapport au poids total de catalyseur comprise entre 0,2 et 1,5 %. Dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur contenant du platine, on utilise généralement un catalyseur tel que la taille moyenne des cristallites de platine est inférieure à 60.10⁻¹⁰ m, de préférence
30 inférieure à 20.10⁻¹⁰ m, de façon encore plus préférée inférieure à 10.10⁻¹⁰ m. De plus, la proportion totale de platine par rapport au poids total de catalyseur est généralement comprise entre 0,1 et 1 % et de façon préférée entre 0,1 et 0,6 %.

Dans le cas de l'utilisation du nickel, la proportion de nickel par rapport au poids
35 total de catalyseur est comprise entre 5 et 70 %, plus particulièrement entre 10 et 70 % et de façon préférée entre 15 et 65 %. De plus, on utilise généralement un

catalyseur tel que la taille moyenne des cristallites de nickel est inférieure à 100.10^{-10} m, de préférence inférieure à 80.10^{-10} m, de façon encore plus préférée inférieure à 60.10^{-10} m.

- 5 Le support est généralement choisi dans le groupe formé par l'alumine, les silice-alumines, la silice, les zéolithes, le charbon actif, les argiles, les ciments alumineux, les oxydes de terres rares et les oxydes alcalino-terreux, seuls ou en mélange. On utilise de préférence un support à base d'alumine ou de silice, de surface spécifique comprise entre 30 et 300 m²/g, de préférence entre 90 et
10 260 m²/g.

Le catalyseur d'isomérisation utilisé dans la zone d'isomérisation selon la présente invention est généralement de deux types. Mais tout autre catalyseur d'isomérisation connu de l'homme du métier peut également être choisi.

15

- Le premier type de catalyseur est à base d'alumine. De préférence, il comprend au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et un support comprenant de l'alumine. De préférence, il comprend en outre au moins un halogène, de préférence le chlore. Ainsi un catalyseur préféré selon la présente
20 invention comprend au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support constitué d'alumine éta et/ou d'alumine gamma, c'est-à-dire que par exemple ledit support est constitué d'alumine éta et d'alumine gamma, la teneur en alumine éta étant comprise entre 85 et 95 % poids par rapport au support, de préférence entre 88 et 92 % poids, et de manière encore plus préférée entre 89 et 91 % poids, le
25 complément à 100 % poids du support étant constitué d'alumine gamma. Mais le support du catalyseur peut aussi par exemple être constitué essentiellement d'alumine gamma. Le métal du groupe VIII est de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel.

- 30 L'alumine éta éventuellement utilisée dans la présente invention a une surface spécifique généralement comprise entre 400 et 600 m²/g et de manière préférée entre 420 et 550 m²/g, et un volume poreux total généralement compris entre 0,3 et 0,5 cm³/g et de manière préférée entre 0,35 et 0,45 cm³/g.

- 35 L'alumine gamma éventuellement utilisée dans la présente invention possède généralement une surface spécifique comprise entre 150 et 300 m²/g et de

préférence entre 180 et 250 m²/g, un volume poreux total généralement compris entre 0,4 et 0,8 cm³/g et de manière préférée entre 0,45 et 0,7 cm³/g.

5 Les deux types d'alumine, lorsqu'elles sont utilisées en mélange, sont mélangées et mises en forme, dans des proportions définies par toute technique connue de l'homme du métier, par exemple par extrusion au travers d'une filière, par pastillage ou dragéification.

10 Un second type de catalyseur utilisé dans la zone d'isomérisation selon le procédé de la présente invention est un catalyseur à base de zéolithe, c'est-à-dire comprenant au moins un métal du groupe VIII et une zéolithe. Différentes zéolithes peuvent être utilisées pour ledit catalyseur ; ladite zéolithe est de préférence choisie dans le groupe formé par la mordénite ou la zéolithe oméga Ω . On utilise de manière préférée une mordénite ayant un rapport Si/Al (atomique) compris entre 5
15 et 50 et de préférence entre 5 et 30, une teneur en sodium inférieure à 0,2 % et de manière préférée inférieure à 0,1% (par rapport au poids de zéolithe sèche), un volume de maille V de la maille élémentaire compris entre 2,78 et 2,73 nm³ et de manière préférée entre 2,77 et 2,74 nm³, une capacité d'absorption de benzène supérieure à 5 % et de préférence supérieure à 8 % (par rapport au poids de
20 solide sec). La mordénite ainsi préparée est ensuite mélangée à une matrice généralement amorphe (alumine, silice alumine, kaolin,...) et mise en forme par toute méthode connue de l'homme du métier (extrusion, pastillage, dragéification). La teneur en mordénite du support ainsi obtenu doit être supérieure à 40 % et de préférence supérieure à 60 % en poids.

25 On peut également utiliser un catalyseur à base de zéolithe oméga Ω ou mazzite. Ladite zéolithe possède un rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ compris entre 6,5 et 80, de préférence entre 10 et 40, une teneur pondérale en sodium inférieure à 0,2 %, de préférence inférieure à 0,1 %, par rapport au poids de zéolithe sèche. Elle
30 possède habituellement des paramètres cristallins "a" et "c" respectivement inférieurs ou égaux à 1,814 nm et 0,760 nm (1 nm = 10⁻⁹ m), de préférence respectivement compris entre 1,814 et 1,794 nm et entre 0,760 et 0,749 nm, une capacité d'adsorption d'azote, mesurée à 77 K sous une pression partielle égale à 0,19 bar, supérieure à environ 8 % en poids, de préférence supérieure à environ
35 11 % en poids. Sa répartition poreuse comprend généralement entre 5 et 50 % du volume poreux contenu dans des pores de rayon (mesurés par la méthode BJH)

situés entre 1,5 et 14 nm, de préférence entre 2,0 et 8,0 nm (mésopores). D'une façon générale, son taux de cristallinité DX (mesurée d'après son diffractogramme de rayons X) est supérieur à 60 %.

5 Le support zéolithique ainsi obtenu a une surface spécifique généralement comprise entre 300 et 550 m²/g et de préférence entre 350 et 500 m²/g et un volume poreux généralement compris entre 0,3 et 0,6 cm³/g et de préférence entre 0,35 et 0,5 cm³/g.

10 Quel que soit le support du catalyseur d'isomérisation (alumine ou zéolithe), au moins un métal hydrogénant du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel, est ensuite déposé sur ce support, par toute technique connue de l'homme du métier, par exemple dans le cas du platine par échange anionique sous forme d'acide hexachloroplatinique lorsque le
15 support est l'alumine et par échange cationique avec du chlorure de platine tétrammine lorsque le support est une zéolithe.

Dans le cas du platine ou du palladium, la teneur en poids est comprise entre 0,05 et 1 % et de manière préférée entre 0,1 et 0,6 %. Dans le cas du nickel la teneur
20 pondérale est comprise entre 0,1 et 10 % et de manière préférée entre 0,2 et 5 %.

Le catalyseur d'isomérisation ainsi préparé peut être réduit sous hydrogène. Dans le cas où le support est à base d'alumine, ledit catalyseur est soumis à un traitement d'halogénéation, de préférence de chloration, par tout composé
25 halogéné, de préférence chloré, connu de l'homme du métier tel que par exemple le tétrachlorure de carbone ou le perchloréthylène. La teneur en halogène, de préférence en chlore, du catalyseur final est comprise de préférence entre 5 et 15 % poids et de manière préférée entre 6 et 12 % poids. Ce traitement d'halogénéation, de préférence de chloration, du catalyseur peut être effectué soit
30 directement dans l'unité avant injection de la charge ("in-situ") soit hors site. Dans un tel cas, il est aussi possible de procéder au traitement d'halogénéation, de préférence de chloration, préalablement au traitement de réduction du catalyseur sous hydrogène.

35 Les conditions opératoires mises en oeuvre en zone d'isomérisation sont généralement celles décrites ci-après, selon le type de catalyseur.

Avec le premier type de catalyseur, à base d'alumine, la température est généralement comprise entre 80 et 300°C et de préférence entre 100 et 200°C. La pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,1 et 70 bar et de préférence entre 1 et 50 bar. La vitesse spatiale est comprise entre 0,2 et 10, de préférence entre 0,5 et 5, litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure. Le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures à l'entrée de la zone d'isomérisation est tel que le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures dans l'isomérisat est supérieur à 0,06 et de préférence compris entre 0,06 et 10.

Avec le second type de catalyseur, zéolithique, la température est généralement entre 200 et 300°C et de préférence entre 230 et 280°C, et la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,1 et 70 bar et de préférence entre 1 et 50 bar. La vitesse spatiale est généralement comprise entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure. Le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures dans l'isomérisat peut varier entre de larges limites et est généralement compris entre 0,07 et 15 et de préférence entre 1 et 5.

Les figures 1 à 3 constituent chacune une illustration d'une possibilité de réalisation du procédé selon l'invention. Les dispositifs similaires sont représentés par les mêmes chiffres sur toutes les figures.

Une première réalisation du procédé est représentée sur la figure 1. Le réformat brut C_5^+ , contenant généralement de faibles quantités d'hydrocarbures C_4^- , est envoyé dans une colonne 2 par la ligne 1. Ladite colonne contient des internes de distillation, qui sont par exemple dans le cas représenté sur la figure 1 des plateaux ou du garnissage, représentés en partie par des traits pointillés sur ladite figure. Elle contient également au moins un interne catalytique 3 renfermant un catalyseur d'hydrogénation, qui peut être alterné avec les internes de distillation. Les internes catalytiques sont alimentés à leur base, par les lignes 4c et 4d, par de l'hydrogène provenant des lignes 4, puis 4a et 4b. En pied de colonne, la fraction la moins volatile du réformat, constituée principalement par les hydrocarbures à 7 atomes de carbone et plus, est récupérée par la ligne 5, rebouillie dans l'échangeur 6 et évacuée par la ligne 7. La vapeur de rebouillage est réintroduite dans la colonne par la ligne 8. En tête de colonne, la vapeur d'hydrocarbures légers, c'est-à-dire comprenant principalement 6 atomes de carbone et moins par molécule, est envoyée par la ligne 9 dans un condenseur 10 puis dans un ballon

11 où intervient une séparation entre une phase liquide et une phase vapeur constituée principalement par l'hydrogène en excès éventuellement envoyé par les lignes 16 puis 4a puis 4b puis 4c ou 4d.

- 5 La phase vapeur est évacuée du ballon par les lignes 14 puis 15. Une fraction est éventuellement recyclée vers la colonne par la ligne 16, après avoir été remise en pression au moyen d'un dispositif non représenté sur la figure 1.

La phase liquide du ballon 11 est renvoyée pour partie, par la ligne 12, en tête de
10 colonne pour en assurer le reflux. L'autre partie est dirigée par les lignes 13 puis 17 vers le réacteur d'isomérisation 18. Un courant d'hydrogène y est éventuellement adjoint par la lignes 4 puis 4a. L'isomérat est récupéré par la ligne 19, refroidi, et envoyé dans un ballon 20 où se sépare une phase vapeur constituée essentiellement d'hydrogène, qui est évacuée par les lignes 22 puis 23,
15 et éventuellement recyclée après purification vers le circuit hydrogène par la ligne 24 puis par les lignes 4a, 4b, et 4c ou 4d.

La phase liquide est soutirée par la ligne 21 et constitue, après stabilisation si
nécessaire, une composante pour essences, quasi exempte de composés
20 insaturés comprenant au plus 6 atomes de carbone par molécule, d'indice d'octane élevé.

Selon un second mode de réalisation du procédé, représenté sur la figure 2, le
réformat brut C_5^+ , contenant généralement de faibles quantités d'hydrocarbures
25 C_4^- , est envoyé par la ligne 1 dans une colonne de distillation 2, munie d'internes de distillation qui sont par exemple dans le cas de la figure 2 des plateaux de distillation, ainsi que d'un plateau de soutirage (ou de prélèvement) de phase liquide. La phase liquide soutirée du plateau de soutirage par la ligne 25 est mise en contact avec de l'hydrogène acheminé par les lignes 4, 4a et 4b, et dirigée vers
30 un réacteur d'hydrogénation 33. Le réacteur d'hydrogénation peut fonctionner soit en écoulement ascendant, soit en écoulement descendant ainsi qu'il a été représenté sur la figure 2. L'effluent de ce réacteur est récupéré par la ligne 26 et recyclé à la colonne de distillation par les lignes 27 puis 32, généralement dans la partie supérieure de la zone de distillation située sous le plateau de soutirage à
35 proximité dudit plateau. On considère généralement qu'un maximum de quatre réacteurs d'hydrogénation peuvent constituer la zone d'hydrogénation, dans le cas

où elle est externe à la zone de distillation, quel que soit le nombre de niveau(x) de prélèvement.

5 Selon une variante du procédé, tout ou partie de l'effluent du réacteur récupéré par la ligne 26 est refroidi (échangeur non représenté) et dirigé par la ligne 28 vers le ballon 29 où se sépare une phase vapeur riche en hydrogène, évacuée par la ligne 30, et une phase liquide qui est recyclée vers la colonne 2 par les lignes 31 et 32. Les effluents de tête et de fond de colonne sont traités comme décrit ci-dessus pour la première réalisation du procédé.

10

Selon une troisième version du procédé, représentée sur la figure 3, la zone d'hydrogénation est partagée entre une partie interne à la colonne de distillation, comme décrit pour la première version du procédé, et une partie externe à cette colonne, comme décrit pour la seconde version du procédé.

15

EXEMPLES

Les exemples qui suivent illustrent l'invention dans le cas particulier de la figure 1.

Exemple 1 :

20

On utilise une colonne de distillation métallique de diamètre 50 mm, rendue adiabatique par des enveloppes chauffantes dont les températures sont régulées de manière à reproduire le gradient de température qui s'établit dans la colonne. Sur une hauteur de 4,5 m, la colonne comporte, de la tête vers le pied : une zone
25 de rectification composée de 11 plateaux perforés à déversoir et descente, une zone de distillation catalytique hydrogénante et une zone d'épuisement composée de 63 plateaux perforés. La zone de distillation catalytique hydrogénante est constituée de trois doublets de distillation catalytique, chaque doublet étant constitué lui-même par une cellule catalytique surmontée de trois plateaux
30 perforés. Le détail de construction d'une cellule catalytique ainsi que sa disposition dans la colonne sont présentés schématiquement à titre indicatif sur la figure 4. La cellule catalytique 41 consiste en un conteneur cylindrique à fond plat, d'un diamètre extérieur inférieur de 2 mm au diamètre inférieur de la colonne. Elle est munie à sa partie inférieure, au dessus du fond, d'une grille 42 qui sert à la fois de
35 support pour le catalyseur et de distributeur de liquide pour l'hydrogène, et à sa partie supérieure, d'une grille de retenue du catalyseur 43, dont la hauteur peut

être variée. Le catalyseur 44 remplit tout le volume compris entre ces deux grilles. La cellule catalytique reçoit le liquide provenant du plateau de distillation supérieur 45, par la descente 46. Après avoir parcouru la cellule dans le sens ascendant, le liquide est évacué par débordement par la descente 47 et coule sur le plateau de distillation inférieur 48. La vapeur issue du plateau inférieur 48 emprunte la cheminée centrale 49 solidaire de la cellule, en pénétrant par des orifices 50 (un seul apparent sur la figure) et en ressortant sous le plateau supérieur 45 par des orifices 51 (un seul apparent sur la figure). L'hydrogène est introduit au pied de la cellule catalytique par la tubulure 52, puis par les orifices 53 (six au total) répartis sur la périphérie de la cellule, au voisinage immédiat du fond. Des joints d'étanchéité 54 évitent toute fuite d'hydrogène avant son arrivée sur le lit catalytique.

Chacune des trois cellules est garnie de 36 g de catalyseur au nickel vendu par la société PROCATALYSE sous la référence LD 746. Sur le 37ème plateau de la colonne, en partant du fond, on introduit 250 g/h d'un réformat constitué essentiellement d'hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone dans leur molécule, dont la composition est présentée dans la deuxième colonne du tableau 1. On introduit également à la base de chaque cellule un débit de 4,5 NI/h d'hydrogène. La colonne est mise en régime en établissant un taux de reflux égal à 5 et en régulant la température de fond à 195°C et la pression absolue à 6 bar.

En régime stabilisé, on recueille à raison de 181 g/h et 69 g/h, respectivement un résidu et un distillat dont les compositions sont données dans les troisième et quatrième colonnes du tableau 1.

Le distillat est envoyé conjointement avec de l'hydrogène, avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures fixé à 0,125, dans un réacteur d'isomérisation contenant 57 g de catalyseur à base de platine sur alumine chlorée, vendu par la société PROCATALYSE sous la référence IS612A, fonctionnant à une température de 150°C et une pression de 30 bar. L'effluent du réacteur d'isomérisation ou isomérat a la composition présentée dans la dernière colonne du tableau 1.

Sur les trois dernières lignes du tableau 1 se trouvent reportés les indices d'octane RON (Recherche), MON (Moteur) et $(RON+MON)/2$ (Octane moyen) du réformat, des effluents de la colonne et de l'isomérat. L'isomérat présente un indice d'octane

- de 3 points supérieur au distillat, et peut être valorisé comme composante de carburant, à condition de le stabiliser, c'est-à-dire, de le débarrasser par distillation des 3% de constituants très volatils (C₃⁻) formés au cours de l'isomérisation, principalement par décomposition des isoparaffines à 7 atomes de carbone par molécule. En mélangeant le résidu de la distillation avec l'isomérat stabilisé on reconstitue une essence quasi exempte de benzène et d'oléfines ayant un indice d'octane moyen égal à 90,3. Comparée au réformat de départ, l'essence reconstituée accuse donc une perte d'octane moyen de 0,3 point et est produite avec une perte de rendement de 0,8 point.

10

Tableau 1: compositions (%poids) et indices d'octane des différents flux pour l'exemple 1

	Réformat	Résidu	Distillat	Isomérat
Hydrocarbures C ₆ ⁻	26,4	0,20	94,9	97,9
dont: C ₃ ⁻	-	-	-	3,0
oléfines	0,19	-	-	-
benzène	4,70	-	0,48	-
cyclohexane	0,08	0,19	16,3	6,85
Hydrocarbures C ₇ ⁺	73,6	99,8	5,1	2,1
dont: isoC ₇	9,47	11,1	5,1	2,1
toluène	19,7	27,2	-	-
xylène	20,1	27,7	-	-
Total	100	100	100	100
RON	95,5	100,1	77,6	80,5
MON	85,8	89,1	74,5	77,8
(RON+MON)/2	90,6	94,6	76,1	79,1

Exemple 2.:

On reproduit la marche décrite dans l'exemple 1, avec le même appareillage, les mêmes catalyseurs d'hydrogénation et d'isomérisation, et les mêmes conditions opératoires, sauf pour ce qui concerne la colonne de distillation, dont la consigne de régulation de la température de fond est fixée à 188°C. Ainsi l'effluent de tête de la zone de distillation est pratiquement exempt de cyclohexane et d'isoparaffines à 7 atomes de carbone par molécule.

On recueille en pied et en tête de la colonne de distillation un résidu et un distillat, respectivement avec un débit de 195,7 et 54,2 g/h, dont les compositions et les indices d'octane sont présentés dans les troisième et quatrième colonnes du tableau 2. Dans la dernière colonne du tableau figurent la composition et les indices d'octane de l'isomérat.

15

Comparativement à l'exemple 1, le distillat a une teneur en cyclohexane beaucoup plus faible et une teneur en isoparaffines à 7 atomes de carbone par molécule très faible. Son isomérisation permet d'en relever l'indice d'octane moyen de plus de 10 points, pratiquement sans perte sous forme de produits très volatils (C₃⁻). En mélangeant l'isomérat avec le résidu de la distillation on obtient une essence reconstituée quasi exempte de benzène et d'oléfines, ayant un indice d'octane moyen égal à 90,8, soit sensiblement supérieur à celui du réformat de départ, et sans perte significative de rendement.

20

Tableau 2: compositions (%poids) et indices d'octane des différents flux pour l'exemple 2

	Réformat	Résidu	Distillat	Isomérat
Hydrocarbures C6 ⁻	26,4	6,1	99,9	99,9
dont: C3-	-	-	-	0,08
oléfines	0,19	-	-	-
benzène	4,70	0,01	0,54	-
cyclohexane	0,08	5,83	0,43	1,27
Hydrocarbures C7 ⁺	73,6	93,9	0,18	0,1
dont: isoC7	9,47	12,1	0,18	0,1
toluène	19,7	25,2	-	-
xylène	20,1	25,6	-	-
Total	100	100	100	100
RON	95,5	98,5	72,5	83,3
MON	85,8	87,6	71,6	82,3
(RON+MON)/2	90,6	93,1	72,1	82,8

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de traitement d'une charge, constituée en majeure partie par des hydrocarbures comportant au moins 5 atomes de carbone par molécule et comprenant au moins un composé insaturé comportant au plus six atomes de carbone par molécule dont du benzène, tel que:

10 - on traite ladite charge dans une zone de distillation, comportant une zone d'épuisement et une zone de rectification, associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation, comprenant au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des composés insaturés, comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et contenus dans la charge, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, la charge de la zone réactionnelle étant prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement et représentant au moins une partie du liquide coulant dans la zone de rectification, l'effluent de la zone réactionnelle étant au moins en partie réintroduit dans la zone de distillation, de manière à assurer la continuité de la distillation, et de façon à sortir finalement en tête de la zone de distillation un effluent très appauvri en composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et en fond de zone de distillation un effluent appauvri en composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule,

20 - on traite au moins une partie de l'effluent, soutiré en tête de zone de distillation dans une zone d'isomérisation, ladite partie renfermant des paraffines contenant 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule en présence d'un catalyseur d'isomérisation, de façon à obtenir un isomérat.

2 - Procédé selon la revendication 1 tel que la distillation est réalisée sous une pression comprise entre 2 et 20 bar, avec un taux de reflux compris entre 1 et 10, la température de tête de zone de distillation étant comprise entre 40 et 180°C et la température de fond de zone de distillation étant comprise entre 120 et 280°C.

30 3- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel la zone réactionnelle d'hydrogénation est au moins en partie interne à la zone de distillation.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la zone réactionnelle d'hydrogénation est au moins en partie externe à la zone de distillation.

5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel la zone d'hydrogénation est à la fois partiellement incorporée dans la zone de rectification de la zone de distillation et partiellement externe à la zone de distillation.

10 6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 5 tel que, pour la partie de la réaction d'hydrogénation interne à la zone de distillation, la réaction d'hydrogénation est conduite à une température comprise entre 100 et 200°C, à une pression comprise entre 2 et 20 bar, et le débit de l'hydrogène alimentant la zone d'hydrogénation est compris entre une fois et 10 fois le débit correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation en jeu.

20 7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5 tel que, pour la partie de la réaction d'hydrogénation externe à la zone de distillation, la pression requise pour cette étape d'hydrogénation est comprise entre 1 et 60 bar, la température est comprise entre 100 et 400°C, la vitesse spatiale au sein de la zone d'hydrogénation, calculée par rapport au catalyseur, est comprise entre 1 et 50 h⁻¹ (volume de charge par volume de catalyseur et par heure), et le débit d'hydrogène correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation en jeu est compris entre 0,5 et 10 fois ladite stoechiométrie.

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 5 ou 6 tel que le catalyseur d'hydrogénation est en contact avec une phase liquide descendante et avec une phase vapeur ascendante, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation.

9 - Procédé selon la revendication 8 tel que le flux gazeux comprenant de l'hydrogène nécessaire à la zone d'hydrogénation est joint à la phase vapeur, sensiblement à l'entrée d'au moins un lit catalytique de la zone d'hydrogénation.

10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation.

11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 5 ou 6 tel que l'écoulement du liquide à hydrogéner est co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène et tel que la vapeur de distillation n'est pratiquement pas en contact avec le catalyseur, pour tout lit catalytique de la partie interne de la zone d'hydrogénation.

10

12 - Procédé selon la revendication 11 tel que la zone d'hydrogénation comporte au moins un dispositif de distribution de liquide dans tout lit catalytique de ladite zone et au moins un dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la zone d'hydrogénation interne à ladite zone.

13 - Procédé selon la revendication 12 tel que le dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé avant le dispositif de distribution de liquide.

20

14 - Procédé selon la revendication 12 tel que le dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé au niveau du dispositif de distribution de liquide.

15 - Procédé selon la revendication 12 tel que le dispositif de distribution du flux gazeux comprenant de l'hydrogène est disposé après le dispositif de distribution de liquide.

16- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 tel que l'effluent de fond de la zone de distillation est mélangé au moins en partie à

30 l'effluent d'isomérisation.

- 17- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 tel que l'effluent de tête de la zone de distillation est pratiquement exempt de cyclohexane et d'isoparaffines à 7 atomes de carbone par molécule.
- 18- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 tel que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydrogénation comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le platine.
- 19- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 tel que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydrogénation comprend un support.
- 10 20- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 tel que le catalyseur d'isomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et un support comportant de l'alumine.
- 21 - Procédé selon la revendication 20 tel que ledit catalyseur comprend en outre au moins un halogène.
- 20 22- Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21 tel que la température est comprise entre 80 et 300°C, la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,1 et 70 bar, la vitesse spatiale est comprise entre 0,2 et 10 litres d'hydrocarbures liquides par litre et catalyseur et par heure, et le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures dans l'isomérisat est supérieur à 0.06.
- 23- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 tel que le catalyseur d'isomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et une zéolithe.
- 24 - Procédé selon la revendication 23 tel que ladite zéolithe est choisie dans le groupe formé par la mordénite et la zéolithe oméga.

25- Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 ou 24 tel que la température est comprise entre 200 et 300°C, la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,1 et 70 bar, la vitesse spatiale est comprise entre 0,5 et 10 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure, et le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure dans l'isomérat est compris entre 0,07 et 15.

26- Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 25 tel que le métal du groupe VIII est choisi dans le groupe formé par le platine, le nickel et le palladium.

10 27- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 tel que l'hydrogène éventuellement en excès qui sort en tête de zone de distillation est récupéré, puis comprimé et réutilisé dans la zone d'hydrogénation.

28- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 tel que l'hydrogène éventuellement en excès qui sort en tête de zone de distillation est récupéré, puis comprimé et réutilisé dans la zone d'isomérisation.

29- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 tel que l'hydrogène éventuellement en excès, qui sort en tête de zone de distillation est récupéré, puis injecté en amont des étapes de compression associées à une unité de réformage catalytique, en mélange avec de l'hydrogène provenant de
20 ladite unité.

30 - Procédé selon la revendication 29 tel que ladite unité de réformage catalytique opère à une pression inférieure à 8 bar.

31- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 tel que l'on traite aussi dans la zone d'isomérisation une autre coupe comprenant des paraffines renfermant en majeure partie 5 et/ou 6 atomes de carbone molécule.

FIG.1

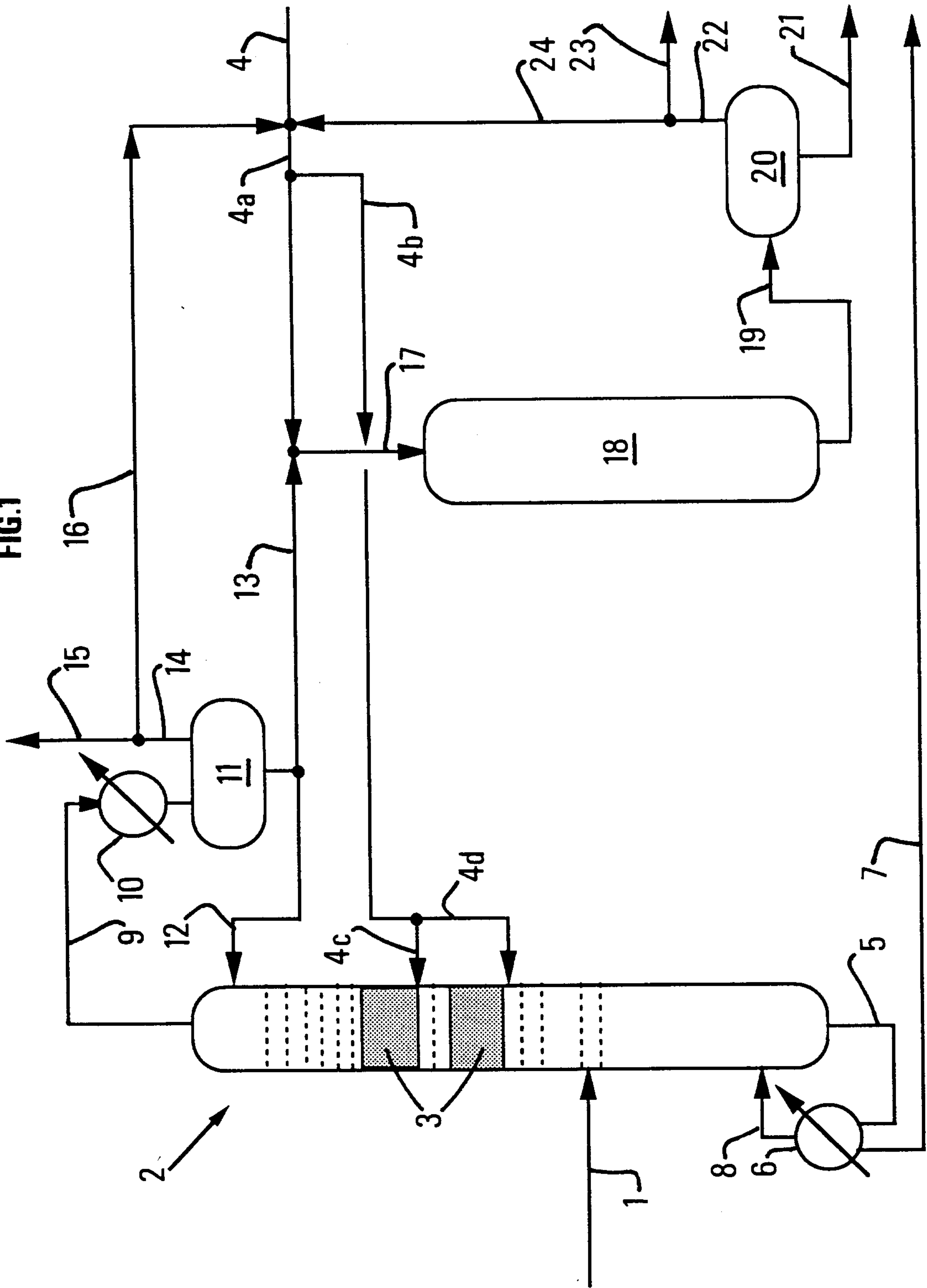
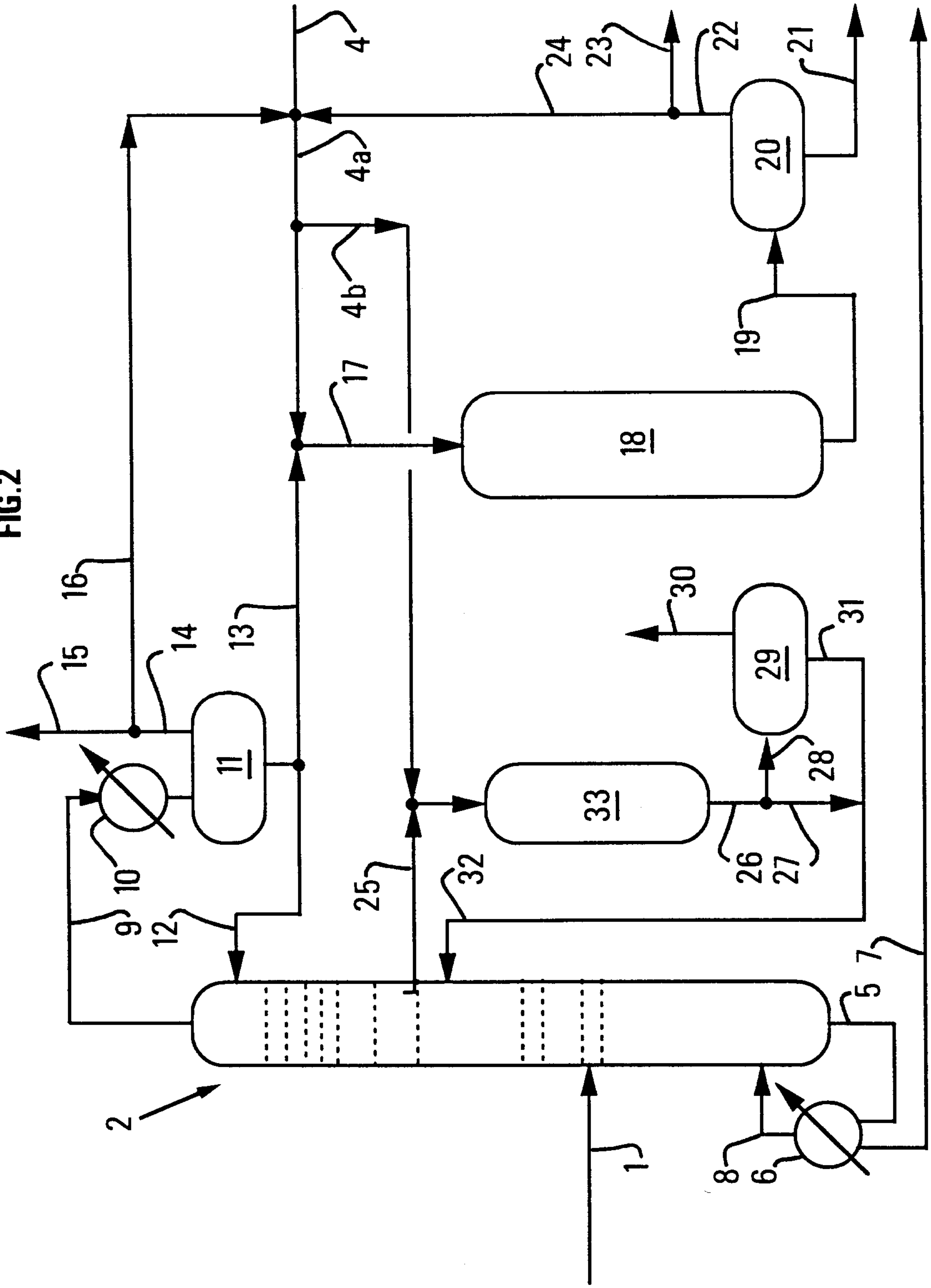


FIG.2



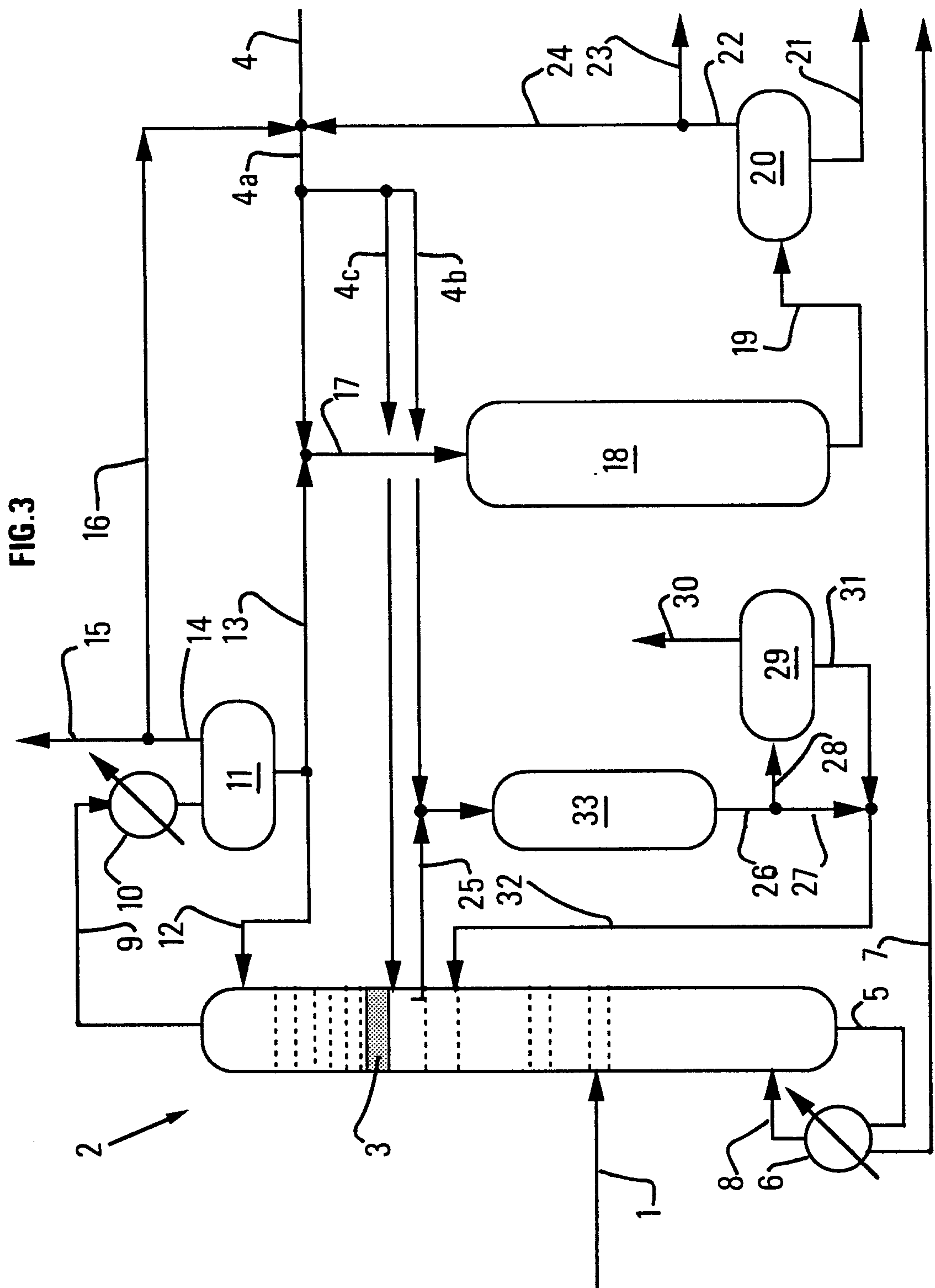


FIG.4

