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

(11) Numéro de publication: **0 524 047 B1**

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **04.10.95** (51) Int. Cl.[6]: **C10G 61/06**

(21) Numéro de dépôt: **92401894.8**

(22) Date de dépôt: **02.07.92**

(54) **Procédé d'isomérisation de paraffines normales en c5/c6 avec recyclage de paraffines normales.**

(30) Priorité: **18.07.91 FR 9109215**

(43) Date de publication de la demande:
**20.01.93 Bulletin 93/03**

(45) Mention de la délivrance du brevet:
**04.10.95 Bulletin 95/40**

(84) Etats contractants désignés:
**BE DE ES GB IT NL PT**

(56) Documents cités:
**GB-A- 876 730**
**US-A- 2 966 528**
**US-A- 4 210 771**

(73) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
**4, avenue de Bois Préau**
**F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

(72) Inventeur: **Minkkinen, Ari**
**6 Les Paulownias**
**F-78860 Saint Nom La Breteche (FR)**
Inventeur: **Mank, Larry**
**207, rue de Piquenard**
**F-78630 Orgeval (FR)**
Inventeur: **Jullian, Sopie**
**15, rue Girouix**
**F-92502 Rueil Malmaison (FR)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 524 047 B1

## Description

L'invention concerne un procédé d'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines, ayant notamment pour but d'améliorer l'indice d'octane de certaines coupes pétrolières, plus particulièrement de celles qui contiennent des pentanes et des hexanes normaux ainsi que des pentanes et des hexanes ramifiés (coupes $C_5/C_6$).

Les procédés actuels d'isomérisation des hydrocarbures en $C_5/C_6$ utilisant des catalyseurs au platine de type alumine chlorée à haute activité opèrent sans recyclage (en anglais "once through"), ou avec un recyclage partiel, après fractionnement, des n-paraffines non converties, ou avec un recyclage total après passage sur des systèmes de tamis moléculaires en phase liquide.

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

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

En effet, il est connu dans l'art que plus la température d'isomérisation est basse, plus la conversion des n-paraffines en isoparaffines est élevée et, de plus, meilleure est la conversion des isomères en $C_6$ à faible indice d'octane (méthylpentanes) en isomères en $C_6$ à plus haut indice d'octane (diméthylbutanes).

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

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

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

Pour éviter la contamination par le chlore des tamis moléculaires utilisés pour la séparation, on peut envisager un système non intégré mettant en oeuvre une étape de stabilisation de l'effluent d'isomérisation avant de l'envoyer à l'étape d'adsorption. Cette approche a déjà été proposée dans le procédé combiné dit "PENEX MOLEX", dans lequel les hydrocarbures en $C_5/C_6$ sont isomérisés dans une réaction catalytique à l'alumine chlorée, suivie par une adsorption sur tamis moléculaire en phase liquide des paraffines normales à partir du fond du stabilisateur, à la température de fond.

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

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

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

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

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

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

- l'élimination de l'isopentane présent dans la charge ; cela permet de réduire la quantité de charge à traiter dans l'étape d'isomérisation et, par conséquent, la capacité requise pour le réacteur ; et, en outre, met à l'abri du craquage l'isopentane ainsi éliminé, ce qui se traduit par une amélioration du rendement en essence à haut indice d'octane de l'ensemble du procédé ;
- la déshydratation de la charge, qui dispense d'une étape spéciale de déshydratation ; et
- la récupération des n-paraffines désorbées avec les vapeurs riches en isopentane, ce qui assure un recyclage efficace des n-paraffines vers l'étape d'isomérisation, comme résidu de l'étape de désisopentanisation.

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

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

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

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

On décrit plus particulièrement l'isomérisation d'une charge de naphta léger contenant une proportion prépondérante d'hydrocarbures en $C_5$ et en $C_6$ en un isomérat à haut indice d'octane.

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

Dans l'étape (1), on alimente une colonne de désisopentanisation au moyen d'une charge humide de naphta léger $C_5/C_6$ par la ligne 1 et, par la ligne 11, au moyen de l'effluent provenant de l'étape (4) de désorption qui sera décrite plus loin, par exemple, à une pression de 1 à 2 bars (pression absolue).

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

Avant d'être introduite dans la colonne de désisopentanisation, la charge peut être préchauffée, par exemple à une température de 30 à 60 °C, éventuellement par échange thermique avec l'isomérat issu de l'étape d'adsorption (3), dans l'échangeur $E_1$.

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

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

Les vapeurs de tête (distillat) sortant par la ligne 2 sont en général comprimées dans un compresseur (pompe à chaleur) à une pression suffisante (de 5 à 6 bars) pour qu'elles se condensent à une température supérieure de 10 à 25 °C à la température requise pour le rebouillage du fond de colonne. La condensation de ces vapeurs peut alors servir à fournir l'énergie nécessaire au rebouilleur par l'intermédiaire de l'échangeur $E_2$, en évitant un apport d'énergie extérieur. La condensation se fait en grande partie de cette manière, ce qui permet d'économiser sur les moyens de refroidissement nécessaires à la condensa-

tion totale du reflux et du distillat. Le condensat est partiellement recyclé en tête du désisopentaniseur (reflux) et en partie envoyé par pompage et après vaporisation vers l'étape d'adsorption (3), par la ligne 7.

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

La réaction d'isomérisation est conduite à une température de 140 à 300 °C en présence d'hydrogène. Le résidu à traiter est mélangé à un appoint d'hydrogène et éventuellement à un recyclage d'hydrogène arrivant par la ligne 5, puis est chauffé par exemple à une température de 140 à 300 °C au moyen d'un échange de chaleur charge/effluent, dans l'échangeur $E_3$ et d'un chauffage final dans un four H.

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

Bien entendu on peut également utiliser d'autres catalyseurs connus tels que ceux constitués d'une zéolithe de type mordénite renfermant un ou plusieurs métaux préférentiellement du groupe VIII de la classification périodique des éléments. Un catalyseur bien connu consiste en une mordénite de rapport $SiO_2/Al_2O_3$ compris entre 10 et 40, de préférence entre 15 et 25 et renfermant de 0,2 à 0,4 % en poids de platine. Néanmoins, dans le cadre du procédé faisant l'objet de l'invention, les catalyseurs appartenant à cette famille sont moins intéressants que ceux à base d'alumine chlorée car ils fonctionnent à plus haute température (240 à 300 °C) et conduisent à une conversion moins poussée des paraffines normales en isoparaffines à haut indice d'octane.

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

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

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

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

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

Les n-paraffines adsorbées au cours de l'étape (3) sont ensuite désorbées dans l'étape (4) de désorption représentée sur la Figure 2 par l'adsorbeur D, qui n'est autre que l'absorbeur A saturé en n-paraffines et fonctionnant en désorption. L'opération est réalisée par un abaissement de la pression jusqu'à une valeur inférieure à 5 bars, de préférence inférieure à 3 bars, et par un strippage au moyen d'un flux gazeux riche en isopentane, par exemple soutiré à un niveau de pression convenable du compresseur de la pompe à chaleur $P_1$ amené par la ligne 10 à traverser l'adsorbeur D en courant descendant. Ce flux gazeux

est en général porté à une température de 250 à 350 °C dans l'échangeur $E_7$. La proportion du flux riche en isopentane nécessaire à la désorption correspond avantageusement à 1 à 2 moles d'isopentane par mole de n-paraffines à désorber. L'opération dure en général de 2 à 10 minutes. L'effluent de l'étape de désorption (4) est recyclé vers l'étape de désisopentanisation par la ligne 11 ; il est introduit dans la colonne de désisopentanisation à un niveau inférieur à celui de l'alimentation en charge fraîche ou en mélange avec cette dernière.

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

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, notamment lorsque l'on utilise un catalyseur à base d'alumine chlorée, on intercale entre l'étape d'isomérisation (2) et l'étape d'adsorption (3), une étape de stabilisation de l'effluent de l'isomérisation, destinée essentiellement à éliminer l'acide chlorhydrique provenant du catalyseur en même temps que l'hydrogène et des hydrocarbures légers de $C_1$ à $C_4$.

Après refroidissement, par exemple par échange thermique avec la charge alimentant ledit réacteur dans l'échangeur $E_3$, l'effluent du réacteur d'isomérisation consistant en un mélange diphasique est envoyé par la ligne 4 directement dans une colonne de stabilisation $S_2$ opérant en général à une pression de 10 à 20 bars, avantageusement à environ 15 bars. Le stabilisateur $S_2$ est représenté schématiquement sur la Figure 3.

Le stabilisateur élimine en tête les produits les plus légers ainsi que l'excès éventuel d'hydrogène qui sortent par la ligne 12. Le distillat est partiellement condensé par refroidissement à l'eau dans l'échangeur $E_8$, le condensat obtenu pouvant être au moins partiellement recyclé vers la tête du stabilisateur par la ligne 13, la pompe $P_4$ et la ligne 14. Si on le désire, on peut également recueillir un LPG comme distillat net, par la ligne 15.

L'acide chlorhydrique éventuellement présent (lorsque le catalyseur d'isomérisation est à base d'alumine chlorée imprégnée de platine) est suffisamment volatil pour passer en totalité en tête du stabilisateur et est évacué avec les produits gazeux par la ligne 12. Le produit de fond du stabilisateur, exempt d'acide chlorhydrique est soutiré par la ligne 6 sous la forme d'un flux vapeur à la pression du stabilisateur et est envoyé vers l'adsorbeur après un chauffage complémentaire dans l'échangeur $E_4$.

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

Selon une autre variante du procédé, le stabilisateur $S_2$ représenté sur la Figure 3 est alimenté par le liquide de fond du séparateur $S_1$ par l'intermédiaire de la ligne 6.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir, à partir de charges de naphtas légers riches en $C_5/C_6$ présentant un Indice d'Octane Recherche (IOR) de 65 à 75, un isomérat présentant un IOR de 87 à 91.

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

## EXEMPLE

Le procédé faisant l'objet de l'invention est mis en oeuvre dans une installation pilote correspondant au schéma simplifié de la Figure 1, modifié selon le schéma de la Figure 3. Le séparateur $S_1$ est donc remplacé par la colonne de stabilisation $S_2$ et on ne recycle pas d'hydrogène vers le réacteur d'isomérisation I.

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

| Constituant | % Molaire |
|---|---|
| Isobutane ($iC_4$) | 0,4 |
| Normalbutane ($nC_4$) | 2,4 |
| Isopentane ($iC_5$) | 21 |
| Normalpentane ($nC_5$) | 29 |
| Cyclopentane (CP) | 2,2 |
| 2-2 diméthylbutane (22 DMB) | 0,5 |
| 2-3 diméthylbutane (23 DMB) | 0,9 |
| 2 méthylpentane (2 MP) | 12,7 |
| 3 méthylpentane (3 MP) | 10 |
| Normal hexane ($nC_6$) | 14 |
| Méthylcyclopentane (MCP) | 5 |
| Cyclohexane (CH) | 0,5 |
| Benzène | 1,3 |
| $C_7$ + | 0,1 |

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

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

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

L'effluent complet du réacteur d'isomérisation est envoyé directement par la ligne 4 dans la colonne de stabilisation $S_2$ (Figure 3) fonctionnant sous une pression de 15,5 bars, avec une température d'environ 200 °C au rebouilleur et une température de 30 °C au ballon de reflux. On purge en tête par la ligne 12 un mélange gazeux renfermant essentiellement de l'hydrogène. La fraction de fond renfermant moins de 0,5 ppm en poids de HCl est soutirée en phase vapeur au niveau du rebouilleur par la ligne 6. Elle est mélangée avec une partie (environ 8 Kg/h) de l'effluent de tête de la colonne DI arrivant par la ligne 7 et le mélange, préchauffé à une température de 300 °C, est introduit en phase vapeur au bas de l'adsorbeur A par la ligne 8. Celui-ci fonctionne sous une pression moyenne de 15 bars et à une température moyenne de 300 °C pendant la phase d'adsorption qui dure environ 6 minutes. L'adsorbeur de 12,7 cm de diamètre intérieur et 4 m de hauteur renferme 38 Kg de zéolithe 5A sous forme d'extrudés de 1,6 mm de diamètre. A la sortie de l'adsorbeur on récupère par la ligne 9, avec un débit moyen d'environ 77 Kg/h, un isomérat renfermant moins de 1 % en moles de paraffines normales en $C_5$ et $C_6$ et présentant un IOR de 88 à 88,5 qui constitue le produit final.

Simultanément le lit d'adsorbant contenu dans l'adsorbeur D, de mêmes dimensions que celui de l'adsorbeur A et qui a servi dans une phase d'adsorption précédente, est en phase de désorption. Celle-ci est réalisée par abaissement de pression de 15 bars à 2 bars et injection par le haut du réacteur, à une température de 300 °C et avec un débit moyen de 31,8 Kg/h, du reste de l'effluent de tête de la colonne DI riche en $iC_5$ (ligne 10). La température du lit d'adsorbant est voisine de 300 °C durant toute la phase de désorption qui dure 6 minutes. L'effluent de désorption soutiré au bas de l'adsorbeur D renferme environ 27 % en moles de $nC_5$ et 7,5 % en moles de $nC_6$. Il est recyclé par la ligne 11 vers la colonne de distillation DI.

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

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

## Revendications

1. Procédé d'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines dans une charge consistant essentiellement en une coupe $C_5/C_6$, caractérisé en ce qu'il comprend :
   - une étape (1) de désisopentanisation dans laquelle on alimente une colonne de distillation au moyen de ladite charge et de l'effluent provenant de l'étape (4) de désorption, et l'on obtient un résidu et un distillat ; ledit distillat étant en partie condensé et la fraction condensée étant en partie recyclée vers la tête de ladite colonne, à titre de reflux liquide ;
   - une étape (2) d'isomérisation dans laquelle on envoie dans un réacteur d'isomérisation le résidu provenant de l'étape (1) de désisopentanisation, l'effluent de cette étape étant envoyé dans un séparateur dans lequel on sépare une phase vapeur qui est recyclée à l'entrée du réacteur et une phase liquide, qui constitue l'isomérat brut ;
   - une étape (3) d'adsorption dans laquelle on envoie dans un adsorbeur garni d'un tamis moléculaire capable de retenir les n-paraffines, en courant ascendant, un flux vapeur résultant du mélange de l'effluent liquide de l'étape d'isomérisation, après vaporisation, et de la fraction condensée non recyclée du distillat de l'étape de désisopentanisation, après vaporisation, et l'on recueille un isomérat débarrassé des n-paraffines ; et
   - une étape (4) de désorption, alternant avec l'étape (3), et dans laquelle on abaisse le pression dans l'adsorbeur et on fait passer à travers le tamis moléculaire un flux gazeux prélevé sur le distillat de l'étape de désisopentanisation, l'effluent de cette étape de désorption étant envoyé vers l'étape de désisopentanisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite coupe $C_5/C_6$ est un naphta léger.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que dans l'étape (1) de désisopentanisation on opère à une pression de 1 à 2 bars, entre une température de fond de 40 à 90 °C et une température de tête de 20 à 60 °C, de manière que le distillat contienne de 5 à 20 % en moles de n-pentane et que le résidu contienne de 5 à 15 % en moles d'isopentane.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le distillat de l'étape de désisopentanisation est comprimé à une pression de 5 à 6 bars et sa condensation fournit la chaleur nécessaire au rebouillage du fond de la colonne de désisopentanisation.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans l'étape (2) d'isomérisation, on fait passer le résidu de l'étape de désisopentanisation en présence d'hydrogène sur un catalyseur consistant essentiellement en une zéolithe renfermant au moins un métal choisi parmi ceux du groupe VIII de la classification périodique des éléments ou une alumine chlorée imprégnée de platine, sous une pression de 5 à 30 bars et à une température de 140 à 300 °C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape (3) d'adsorption, menée à une température de 200 à 400 °C et à une pression de 10 à 40 bars, dure de 2 à 10 minutes.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans l'étape (4) de désorption la pression est abaissée à une valeur inférieure à 5 bars et on fait passer le flux gazeux riche en isopentane, prélevé sur le distillat de l'étape (1), porté à une température de 250 à 350 °C, en une proportion correspondant à 1 à 2 moles d'isopentane par mole de n-paraffines à désorber, pendant 2 à 10 minutes.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'effluent de l'étape (2) d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation à une pression de 10 à 20 bars, où sont évacués en tête les produits les plus légers et l'acide chlorhydrique éventuel provenant du catalyseur d'isomérisation et en fond un effluent envoyé vers l'étape (3) d'adsorption.

## Claims

1. Process for the isomerization of n-paraffins into isoparaffins in a charge essentially consisting of a $C_5/C_6$ fraction, characterized in that it comprises:
   - a deisopentanization stage (1), in which a distillation column is supplied by means of the said charge and the effluent from the desorption stage (4) and a residue and a distillate are obtained, said distillate being partly condensed and the condensed fraction being partly recycled to the head of said column as liquid reflux,
   - an isomerization stage (2), in which into an isomerization reactor is supplied the residue from the deisopentanization stage (1), the effluent of said stage being fed into a separator, in which separation takes place of a vapour phase, which is recycled to the inlet of the reactor, and a liquid phase, which forms the crude isomerate,
   - an adsorption stage (3), in which into an adsorber lined with a molecular sieve able to retain n-paraffins, is supplied in a rising flow a vapour flow resulting from the mixture of the liquid phase of the isomerization stage, after vaporization, and the non-recycled, condensed fraction of the distillate of the deisopentanization stage, after vaporization, and an isomerate freed from n-paraffins is collected and
   - a desorption stage (4), alternating with the stage (3), and in which the pressure in the adsorber is lowered and through the molecular sieve is passed a gaseous flow sampled from the distillate of the deisopentanization stage, the effluent of said desorption stage being supplied to the deisopentanization stage.

2. Process according to claim 1, characterized in that said $C_5/C_6$ fraction is a light naphtha.

3. Process according to claims 1 or 2, characterized in that in the deisopentanization stage (1) working takes place at a pressure of 1 to 2 bars, between a bottom temperature of 40 to 90 °C and a head temperature of 20 to 60 °C, so that the distillate contains 5 to 20 mole % of n-pentane and the residue contains 5 to 15 mole % of isopentane.

4. Process according to any one of the claims 1 to 3, characterized in that the distillate of the deisopentanization stage is compressed to a pressure of 5 to 6 bars and its condensation supplies the heat necessary for the reboiling of the bottom of the deisopentanization column.

5. Process according to any one of the claims 1 to 4, characterized in that in the isomerization stage, the residue of the deisopentanization stage, in the presence of hydrogen, is passed onto a catalyst essentially consisting of a zeolite containing at least one metal chosen from among those of group VIII of the periodic classification of elements or a platinum-impregnated chlorinated alumina, under a pressure of 5 to 30 bars and at a temperature of 140 to 300 °C.

6. Process according to any one of the claims 1 to 5, characterized in that the adsorption stage (3), performed at a temperature of 200 to 400 °C and at a pressure of 10 to 40 bars, lasts 2 to 10 minutes.

7. Process according to any one of the claims 1 to 6, characterized in that in the desorption stage (4), the pressure is lowered to a value below 5 bars and the isopentane-rich gaseous flow taken from the distillate of stage (1) and raised to a temperature of 250 to 350 °C, is passed through in a proportion corresponding to 1 to 2 moles of isopentane per mole of n-paraffins to be desorbed for a period of 2 to 10 minutes.

8. Process according to any one of the claims 1 to 7, characterized in that the effluent of the isomerization stage (2) is fed into a stabilizing column at a pressure of 10 to 20 bars and in which at the head are evacuated the lightest products and any hydrochloric acid from the isomerization catalyst and at the bottom an effluent supplied to the adsorption stage (3).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomierisierung von n-Paraffinen zu Isoparaffinen in einer Charge, welche im wesentlichen aus einer $C_5/C_6$-Fraktion besteht, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt:

- einen Schritt (1) der Abtrennung von Isopentan, worin man eine Destillationskolonne mit der Charge und dem aus dem Schritt (4) der Desorption stammenden Abstrom speist, und man die kondensierte Fraktion zum Zwecke des Rückflusses zum Kopf der Kolonne zurückführt;
- einen Schritt (2) der Isomerisierung, worin man in einen Isomerisierungsreaktor den aus Schritt (1) stammenden Rückstand der Abtrennung von Isopentan eingeführt, wobei der Abstrom dieses Schrittes in einen Abscheider eingeführt wird, in welchem man eine Dampfphase, welche zum Eingang dem Reaktors zurückgeführt wird, und eine flüssige Phase, die das rohe Isomerisierungsprodukt bildet, abscheidet;
- einen Schritt (3) der Adsorption, worin man in einen Adsorbator, der mit einem Molekularsieb ausgestattet ist, das fähig ist, n-Paraffine im aufsteigenden Strom zurückzuhalten, einen Dampfstrom einführt, der aus der Mischung des flüssigen Abstromes des Isomierisierungsschrittes nach dem Verdampfen und der nicht zurückgeführten kondensierten Fraktion des Destillats des Schrittes der Abtrennung von Isopentan nach dem Verdampfen resultiert, und man ein von n-Paraffin befreites Isomerisierungsprodukt gewinnt;
- einen Schritt (4) der Desorption, welcher mit dem Schritt (3) alterniert, und worin man den Druck in dem Adsorbator senkt, und man über das Molekularsieb einen über dem Destillat des Schrittes der Abtrennung von Isopentan entnommenen gasförmigen Strom strömen läßt, wobei der Abstrom dieses Desorptionsschrittes zum Schritt der Abtrennung von Isopentan zurückgeführt wird.

**2.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der $C_5/C_6$-Schnitt ein leichtes Naphta ist.

**3.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schritt (1) der Abtrennung von Isopentan bei einem Druck von 1 bis 2 bar, bei einer Bodentemperatur von 40 bis 90 °C und einer Kopftemperatur von 20 bis 60 °C in der Weise arbeitet, daß das Destillat 5 bis 20 Mol % n-Pentan enthält und der Rückstand 5 bis 15 Mol % Isopentan enthält.

**4.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Destillat des Schrittes der Abtrennung von Isopentan auf einen Druck von 5 bis 6 bar komprimiert wird und seine Kondensation die für das Abkochen des Bodens der Kolonne der Abtrennung von Isopentan erforderliche Wärme liefert.

**5.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schritt (2) der Isomerisierung den Rückstand des Schrittes der Abtrennung von Isopentan in Gegenwart von Wasserstoff über einen Katalysator streichen läßt, der im wesentlichen aus einem Zeolith, welcher wenigstens ein Metall umfaßt, das aus jenen der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist oder einem mit Platin imprägnierten Aluminiumoxid besteht, unter einem Druck von 5 bis 30 bar und bei einer Temperatur von 140 bis 300 °C.

**6.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt (3) der Adsorption, der bei einer Temperatur von 200 bis 400 °C und bei einem Druck von 10 bar bis 40 bar durchgeführt wird, 2 bis 10 Minuten dauert.

**7.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (4) der Desorption der Druck auf einen Wart von unterhalb 5 bar gesenkt wird und man den über dem Destillat des Schrittes (1) entnommenen, an Isopentan reichen gasförmigen Strom, der auf eine Temperatur von 250 bis 350 °C gebracht ist, in einem Verhältnis, das 1 bis 2 Mol Isopentan pro Mol zu desorbierender n-Paraffine entspricht, während 2 bis 10 Minuten durchlaufen läßt.

**8.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstrom des Schrittes (2) der Isomerisierung in eine Stabilisierungskolonne bei einem Druck von 10 bis 20 bar eingeführt wird, worin am Kopf die am leichtesten Produkte und die Chlorwasserstoffsäure, welche gegebenenfalls vom Isomerisierungskatalysator stammt, und am Boden einen Abstrom, der zum Schritt (3) der Adsorption eingeführt wird, evakuiert.

FIG.1

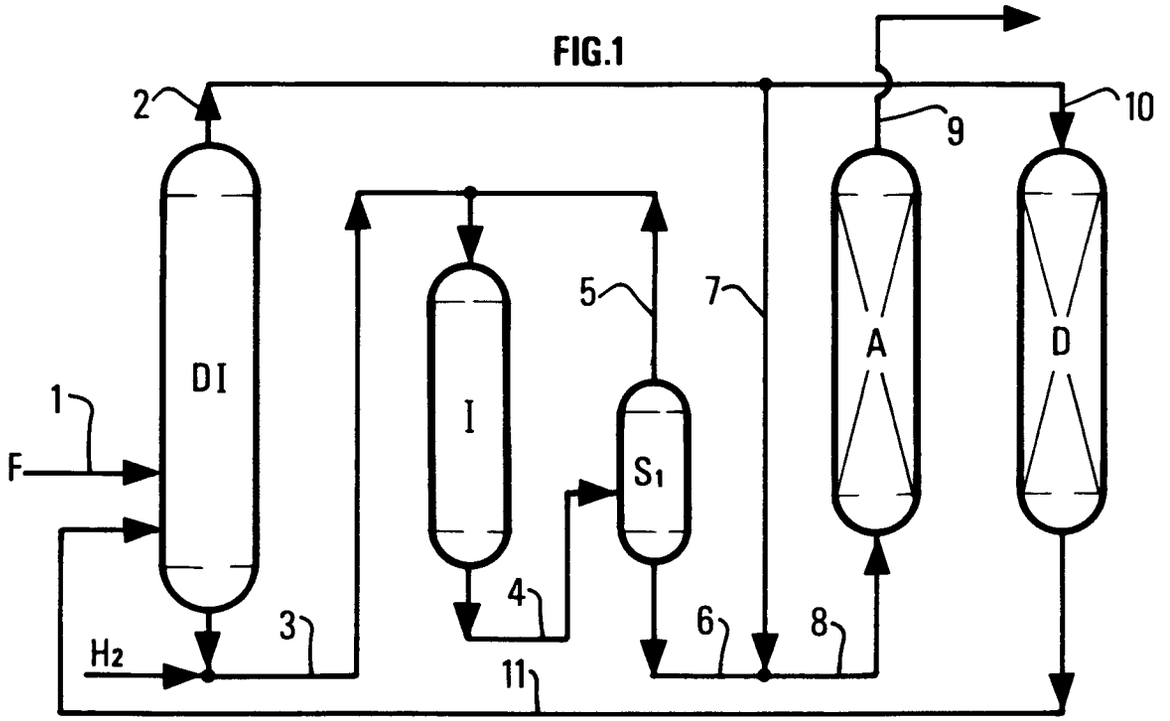
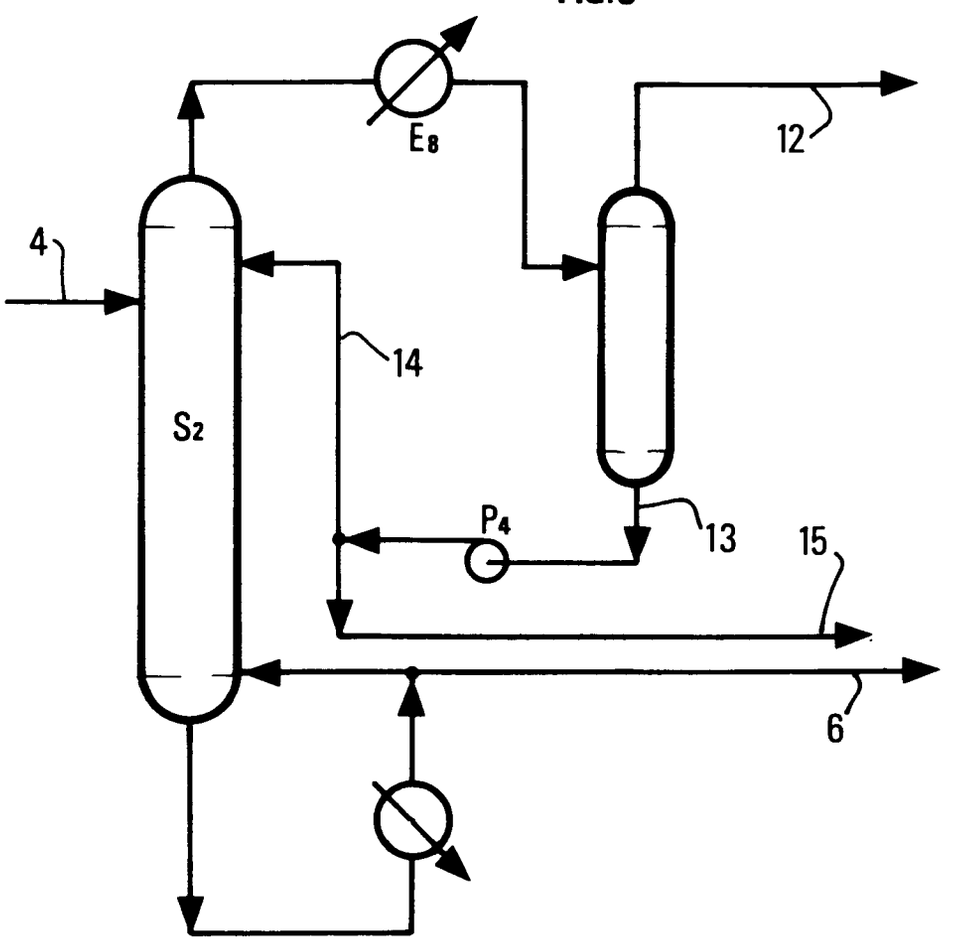



FIG.3



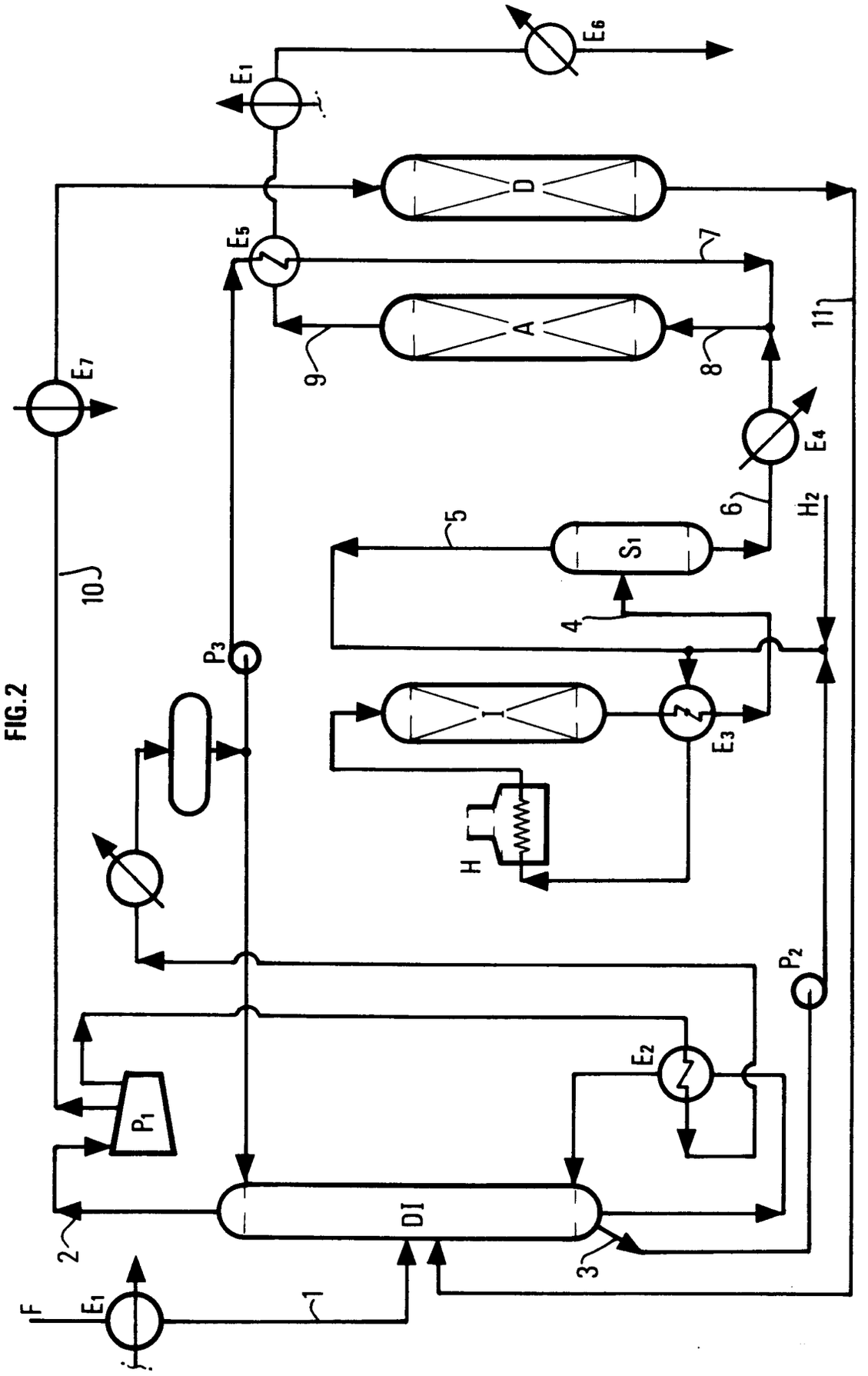



FIG.2