

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 février 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/014265 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C10G 65/14

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du
Pétrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/02385

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 8 juillet 2002 (08.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

01/10566 6 août 2001 (06.08.2001) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BOUCHY, Christophe** [FR/FR]; 17, square Ronsard, Bât. D1, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). **DUCREUX, Olivier** [FR/FR]; 10, rue François Debergue, F-78380 Bougival (FR). **JOLIMAITRE, Elsa** [FR/FR]; 11bis, rue Faidaerde, F-75011 Paris (FR). **BROUTIN, Paul** [FR/FR]; 6, rue des Bouvreuils, F-69630 Chaponost (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE ISOMERISATION OF A C5-C8 FRACTION INVOLVING TWO PARALLEL REACTORS

(54) Titre : PROCEDE D'ISOMERISATION D'UNE COUPE C5-C8 METTANT EN OEUVRE DEUX REACTEURS EN PARALLELE

(57) Abstract: The invention relates to a method of isomerising a charge comprising hydrocarbons containing between 5 and 8 carbon atoms per molecule. According to the invention, said charge is separated into at least two fractions: fraction A mostly comprising hydrocarbons containing 5 or 6 carbon atoms and fraction B mostly comprising hydrocarbons containing 7 or 8 carbon atoms. Subsequently, said fractions A and B are treated separately under specific conditions in different isomerisation reaction zones.

(57) Abrégé : Procédé d'isomérisation d'une charge comprenant des hydrocarbures contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, dans lequel ladite charge est séparée en au moins deux fractions, une fraction A comprenant majoritairement des hydrocarbures contenant 5 ou 6 atomes de carbone, et une fraction B comprenant majoritairement des hydrocarbures contenant 7 ou 8 atomes de carbone, et en ce que lesdites fractions A et B sont ensuite séparément traitées, dans des conditions spécifiques, dans des zones réactionnelles d'isomérisation distinctes.



WO 03/014265 A1

PROCEDE D'ISOMERISATION D'UNE COUPE C5-C8 METTANT EN ŒUVRE DEUX REACTEURS EN PARALLELE

La présente invention concerne un procédé d'isomérisation en présence d'hydrogène (également parfois appelé procédé d'hydro-isomérisation), d'une charge comprenant en majeure partie des hydrocarbures contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule. Dans la suite de la description, on utilisera l'abréviation « coupe C5-C8 » pour désigner une charge comprenant en majeure partie des paraffines normales contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule.

La suppression des alkyles de plomb dans les essences automobiles, notamment à des fins de protection de l'environnement, a généré un développement des procédés de production de paraffines ramifiées qui ont un meilleur indice d'octane que les composés linéaires, et en particulier du procédé d'isomérisation des paraffines normales en paraffines ramifiées. Ce procédé revêt actuellement une importance croissante dans l'industrie pétrolière.

Les schémas actuels de valorisation du naphta (coupe C5-C10) issue de la distillation atmosphérique comprennent le plus souvent un fractionnement produisant :

- un naphta léger (coupe C5-C6) qui est envoyé à l'isomérisation,
- un naphta lourd (coupe C7-C10) qui est envoyé au reformage.

Le produit de l'isomérisation (ou isomérat) est exempt d'aromatique contrairement au reformat qui en contient en général une quantité non négligeable (80 % molaire et plus). Isomérat et reformat sont habituellement envoyés au pool essence dans lequel peuvent intervenir également d'autres bases ou additifs: essence issu de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), produits d'alkylation, méthyl-tertiobutyl-ether (MTBE), etc.

Si les aromatiques présentent habituellement de hauts indices d'octane propices à leur utilisation dans les moteurs à allumage commandé, des spécifications de plus en plus sévères conduisent à réduire la teneur totale en aromatiques dans les essences. Par exemple, une spécification européenne prévoit dès 2005 de réduire à un maximum de 35 % en volume la teneur totale en aromatiques dans les supercarburants alors qu'actuellement ladite teneur est de l'ordre de 42 % volume.

Ainsi, il est impératif de développer de nouveaux procédés permettant de synthétiser de nouvelles bases exemptes d'aromatiques mais présentant de forts indices d'octane. La considération des indices d'octane des différents isomères C7 montre par exemple que les isomères du normal-heptane (n-C7) présentant plusieurs ramifications possèdent un indice d'octane suffisamment élevé pour pouvoir être envoyés directement dans le pool essence. Par

contre, les isomères ne présentant qu'une seule ramification présentent des indices d'octane insuffisants pour être mélangés au pool essence.

D'autres part, l'isomérisation des paraffines contenant 5 et 6 atomes de carbone par molécule conduit également à la production de bases essences à hauts indices d'octane qui peuvent être également directement incorporés aux fractions essence. L'isomérisation des paraffines C5-C6 a fait l'objet de nombreux travaux, trois types de catalyseurs différents sont traditionnellement utilisés pour réaliser cette réaction d'isomérisation:

- les catalyseurs de type Friedel et Crafts, tels que les catalyseurs contenant du chlorure d'aluminium, qui sont utilisés à basses températures (environ 20 à 130°C),

- les catalyseurs à base de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 45^{ème} édition, 1964-1965) déposés sur alumine et contenant généralement un halogène, qui sont utilisés à des températures moyennes (environ 110 à 160°C). Les brevets US 2,906,798, US 2,993,398, US 3,791,960, US 4,113,789, US 4,149,993, US 4,804,803 décrivent, par exemple, ce type de catalyseurs,

- les catalyseurs zéolithiques comprenant un métal du groupe VIII déposé sur une zéolithe, qui sont utilisés à des températures élevées (de 250°C à 350° C), ces catalyseurs conduisent à l'obtention d'un mélange d'hydrocarbures ayant un indice d'octane amélioré mais moins bon que celui obtenu par les procédés utilisant les catalyseurs cités ci-dessus, cependant ils présentent l'avantage d'être plus faciles à mettre en œuvre et plus résistants aux poisons. Leur faible acidité ne permet pas de les employer pour l'isomérisation du n-butane. Le brevet US 4,727,217 décrit par exemple ce type de catalyseurs.

Les procédés actuels d'isomérisation des paraffines contenant 5 et 6 atomes de carbone utilisant des catalyseurs de type alumine chlorée et comprenant du platine sont des catalyseurs à haute activité. Ces procédés sont utilisés sans recyclage ou avec un recyclage partiel après fractionnement des paraffines normales non converties, par exemple sur des systèmes de tamis moléculaires. Ces procédés conduisent à l'obtention d'une base pour carburants ne contenant pas d'aromatiques et dont l'indice d'octane recherche (en anglais Research Octane Number : R.O.N.) est généralement compris entre 82 et 88, suivant que le procédé d'isomérisation des paraffines normales utilisé comprend ou non un recyclage.

De nombreux brevets ont pour objet des catalyseurs mono-métalliques à base de platine déposé sur une alumine halogénée, et leur utilisation dans des procédés d'isomérisation des paraffines normales. On peut citer le brevet US 3,963,643, qui impose un traitement par un composé de type Friedel et Crafts suivi par un traitement avec un composé chloré comportant au moins deux

atomes de chlore, ce traitement s'appliquant plus particulièrement aux hydrocarbures à chaîne linéaire contenant de 4 à 6 atomes de carbone. Le brevet US 5,166,121 décrit un catalyseur comprenant de l'alumine gamma mise en forme sous forme de billes et comportant entre 0,1 et 3,5 % en masse d'halogène sur le support.

- 5 Un inconvénient majeur de ces procédés, selon l'état actuel des connaissances mises à la disposition du public, est qu'ils ne permettent pas de traiter convenablement des charges présentant des teneurs en paraffines normales contenant au moins 7 atomes de carbone par molécule supérieures à environ 2 % en poids. Les conditions opératoires connues pour favoriser l'isomérisation des coupes contenant des paraffines à 5 et 6 atomes de carbone par molécule
10 (c'est à dire plus particulièrement la température réactionnelle et la nature du catalyseur) conduisent à des taux de craquage des paraffines contenant au moins 7 atomes de carbone par molécule trop importants.

La demande de brevet EP-A1-922747 propose, pour limiter lors de l'isomérisation d'une coupe C5-C8 le taux de craquage des paraffines contenant au moins 7 atomes de carbone par molécule,
15 l'utilisation d'un catalyseur acide associé à des conditions opératoires relativement douces. Ce catalyseur contient au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, la réaction étant effectuée à une température comprise entre 30 et 150°C.

Dans sa forme la plus générale, la présente invention permet d'améliorer sensiblement les indices d'octane des produits obtenus par isomérisation d'une charge comprenant
20 majoritairement des hydrocarbures contenant de 5 à 8 atomes de carbone, et éventuellement une quantité significative d'hydrocarbures contenant de 2 à 4 atomes de carbone (au moins 0,1 % poids).

Plus précisément, la présente invention concerne un procédé d'isomérisation d'une charge comprenant des hydrocarbures contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, dans lequel
25 ladite charge est séparée en au moins deux fractions, une fraction A comprenant majoritairement des hydrocarbures contenant 5 ou 6 atomes de carbone, et une fraction B comprenant majoritairement des hydrocarbures contenant 7 ou 8 atomes de carbone, et dans lequel lesdites fractions A et B sont ensuite séparément traitées, dans des conditions spécifiques, dans des zones réactionnelles d'isomérisation distinctes. Par le terme « majoritairement », il est entendu que
30 lesdites fractions contiennent au moins 50% desdits hydrocarbures, de manière préférée au moins 80% desdits hydrocarbures et de manière très préférée au moins 95% desdits hydrocarbures.

En général, ladite charge est elle-même un naphta (coupe C5-C10+), ledit fractionnement aboutissant alors à une fraction A (C5-C6) comprenant éventuellement également des hydrocarbures C2-C4, une fraction B (C7-C8) et une fraction lourde C contenant majoritairement

les hydrocarbures les plus lourds de la coupe de naphta initiale, c'est à dire contenant au moins 8 atomes de carbone. Selon les spécifications requises (quant au nombre d'octane, par exemple), il est possible selon l'invention d'effectuer un fractionnement pour lequel entre 0 et 100% molaire, de préférence entre 0,1 et 50% molaire et de manière très préférée entre 0,1 et 10% molaire des C8 présents dans la coupe de naphta initiale sont finalement présents dans la fraction B.

Il a été trouvé par le demandeur que la séparation de ladite charge en deux fractions et le traitement de chaque fraction dans des conditions opératoires spécifiques permettaient d'une part l'augmentation finale du taux de conversion des paraffines contenant cinq ou six atomes de carbone et d'autre part la diminution du taux de craquage des hydrocarbures à 7 et 8 atomes de carbone. Par suite, le présent procédé permet d'enregistrer des gains substantiels dans les indices d'octane des bases obtenues après isomérisation.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, lesdites zones réactionnelles contiennent des catalyseurs d'isomérisation chimiquement différents.

Avantageusement, l'activité isomérisante du catalyseur traitant la fraction A est supérieure à l'activité isomérisante du catalyseur traitant la fraction B.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, lesdites zones réactionnelles contiennent des catalyseurs de même nature chimique et les températures réactionnelles sont différentes.

Les catalyseurs d'isomérisation du procédé selon l'invention sont typiquement compris dans le groupe constitué par : les catalyseurs supportés le plus souvent par un support minéral, typiquement un oxyde et contenant au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, les catalyseurs zéolithiques, contenant au moins un métal du groupe VIII, les catalyseurs de Friedel et Crafts, les catalyseurs acides ou superacides de type HPA (hétéropolyanions) sur zircone, WOx (oxydes de tungstène) sur zircone, les zircons sulfatées. Lesdits catalyseurs WOx (oxydes de tungstène) sur zircone sont par exemple décrits dans « Oxide Catalysts and Catalyst Development, PHILLIPS M.J. et TERNAN M. eds » ou dans le brevet US 5,422,327. Lesdits catalyseurs de type HPA (hétéropolyanions) sont par exemple décrits dans « Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, M. Thor Pope, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1983 » ou dans le brevet français FR2795340. D'autres catalyseurs présentant une acidité comparable à celle de catalyseurs mentionnés ci-avant peuvent également être utilisés, par exemple des catalyseurs comprenant au moins un mica et/ou vermiculites trioctaédriques à piliers.

La pression totale dans les zones d'isomérisation est typiquement d'environ 0,1 à 10 MPa relatifs, la vitesse volumique horaire étant d'environ 0,2 à 10 h⁻¹.

Deux modes de réalisation de l'invention peuvent être considérés, en fonction de la valeur de l'excès d'hydrogène par rapport à la quantité d'hydrogène consommé par les réactions d'hydrogénation et de craquage des paraffines.

5 Ainsi selon l'invention et dans un premier mode, au moins l'une des réactions d'isomérisation peut être effectuée en présence d'un excès d'hydrogène tel que le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures sortant d'au moins une zone réactionnelle est compris entre 0,06 et 0,3. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de recycler l'hydrogène non consommé vers l'entrée du réacteur. On opère alors à « hydrogène perdu ».

10 Dans un second mode, au moins l'une des réactions d'isomérisation est effectuée en présence d'un excès d'hydrogène tel que le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures sortant d'au moins une zone réactionnelle est compris entre 0,3 et 30 et supérieur à 0,3. Dans ce cas, l'excès d'hydrogène est recyclé vers l'entrée du réacteur par exemple au moyen d'un compresseur de recyclage après séparation des gaz de craquage.

15 Selon l'invention il est possible de mélanger les isomérats issus de l'isomérisation des fractions A et B. On peut également séparer ledit mélange en deux effluents, le premier desdits effluents comprenant la majeure partie de l'isopentane et des paraffines présentant au moins deux ramifications, le deuxième desdits effluents comprenant la majeure partie des normales paraffines et des paraffines contenant au moins six atomes de carbone et une seule ramification, ledit deuxième effluent étant recyclé et mélangé avec la charge ou avec la fraction B.

20 Selon un autre mode de réalisation, on sépare l'isomérat B issu de l'isomérisation de la fraction B en deux effluents, le premier desdits effluents comprenant la majeure partie de l'isopentane et des paraffines présentant au moins deux ramifications, le deuxième desdits effluents comprenant la majeure partie des normales paraffines et des paraffines contenant au moins six atomes de carbone et une seule ramification. Ledit deuxième effluent est éventuellement recyclé, c'est à
25 dire par exemple mélangé avec la charge ou avec la fraction B. On mélangera avantageusement le premier effluent avec l'isomérat issu de l'isomérisation de la fraction A.

30 La fraction d'isopentane et des paraffines présentant au moins deux ramifications et/ou la fraction des normales paraffines et des paraffines contenant au moins six atomes de carbone et une seule ramification contenue dans chacun des effluents dans chacun des modes de réalisation de l'invention sera bien évidemment dépendante de la nature du moyen de séparation employé.

Ladite séparation dudit ou desdits isomérats en deux effluents sera effectuée selon toute technique ou procédé connu de l'art antérieur, préférentiellement par adsorption en phase gazeuse, sur tamis moléculaire par des procédés PSA c'est à dire connu par l'homme du métier

sous le terme anglo-saxon «pressure swing adsorption» ou par contre-courant simulé. Ladite séparation mettra avantageusement en œuvre au moins un adsorbant zéolithique dont le type structurel est compris dans le groupe constitué, selon la référence "Atlas of Zeolite Structure Types, M. Meier et D.H. Olson, 4^{ème} édition (1996)", par : les MFI (silicate, ZMS-5), les FAU (zéolithes X, Y, faujasite), les MTT (ZSM-23, EU-13), EUO (Eu1, ZSM-50, TPZ-3), NES (Nu-87, ssz-37), BEA (beta), MWW (MCM-22, ERB-1, ITQ-1), MEL (ZSM-11), FER (ferrierite), MTW (ZSM-12), AFI (SAPO-5), ATO (SAPO-31), AEL (SAPO-11), ERI (erriobite), MOR (mordenite). Lesdites zéolithes pourront être échangés avec un seul ou avec un mélange de cations des colonnes IA et IIA de la classification périodique.

10 Il est également possible selon l'invention de séparer l'isomérait A issu de l'isomérisation de la fraction A en deux effluents, le premier desdits effluents comprenant la majeure partie de l'isopentane et des paraffines présentant au moins une ramification, le deuxième desdits effluents comprenant la majeure partie des normales paraffines, ledit deuxième effluent étant recyclé et mélangé avec la charge ou avec la fraction A.

15 On mélangera finalement avantageusement ledit premier effluent issu de l'isomérait A et ledit premier effluent issu de l'isomérait B.

Ladite séparation dudit ou desdits isomérats issus de l'isomérisation de la fraction A en deux effluents sera effectuée selon toute technique connue, en particulier par une colonne à distillation du type déisohexaniseur, par adsorption en phase gazeuse sur tamis moléculaire par exemple
20 selon les procédés décrits dans les brevets US 5,233,120 ou US 5,602,291. Ladite séparation mettra avantageusement en œuvre un adsorbant tel que décrit dans le brevet US 2,882,243.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples suivants qui illustrent l'invention sans en limiter la portée :

25

Exemple 1 (selon l'art antérieur)

Dans cet exemple, selon la méthode utilisée dans l'exemple 1 de la demande de brevet EP-A1-922747 on utilise un catalyseur à base d'alumine chlorée commercialisé par la société Procatalyse sous la référence IS 612.

30 Les conditions opératoires sont les suivantes :

Le réacteur d'isomérisation est alimenté par une charge comprenant des hydrocarbures contenant de 5 à 7 atomes de carbone (C5-C7) avec un débit de 87 g/h, ladite charge contenant 800 ppm de

perchloroéthylène. La masse de catalyseur présente dans le réacteur est de 86 g, la PPH de 1,01 h⁻¹. Le débit d'hydrogène est de 4,5 l/h. La pression totale est de 3 MPa relatifs. L'isomérisation est effectuée à une température de 115°C et le rapport R du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures en sortie du réacteur est égal à 0,11. Les résultats obtenus sont

5 présentés dans le tableau 1.

composés	charge C5-C7 (% en poids)	Après isomérisation
C2-C4	0,74	7,15
Isopentane (iC5)	4,19	7,62
Normalpentane (nC5)	10,53	7,50
cyclopentane	0,28	0,28
isohexane (iC6)	4,01	4,73
normalhexane (nC6)	1,06	0,88
cyclohexane	1,40	2,60
méthylcyclopentane	1,01	1,62
benzène	0,01	0
normalheptane (nC7)	65,07	17,35
Isoheptane (iC7)	11,70	50,27

	Taux de conversion
nC5	29%
nC6	17%
nC7	73,6%
C5+	93,5%

Tableau 1

Exemple 2 (selon l'invention)

- 10 On utilise le même catalyseur IS 612 A que dans l'exemple 1 dans deux réacteurs d'isomérisation distincts : réacteur A pour une charge synthétique contenant majoritairement des hydrocarbures contenant 5 ou 6 atomes de carbone (charge C5-C6) et réacteur B pour une charge synthétique contenant majoritairement des hydrocarbures contenant 7 atomes de carbone (charge

C7). Par le mélange des charges A et B, on obtient une charge initiale C5-C7 identique à celle de l'exemple 1. Les pourcentages en poids des différents hydrocarbures dans la charge C5-C6 (réacteur A), la charge C7 (réacteur B) et la charge totale sont donnés dans le tableau 2 :

composés	charge synthétique C5-C6 (% en poids)	charge synthétique C7 (% en poids)	charge totale (% en poids)
C2-C4	3,18	0	0,74
Isopentane (iC5)	18,04	0	4,19
Normalpentane (nC5)	45,33	0	10,53
cyclopentane	1,20	0	0,28
isohexane (iC6)	17,26	0	4,01
normalhexane (nC6)	4,56	0	1,06
cyclohexane	6,03	0	1,40
méthylcyclopentane	4,36	0	1,01
benzène	0,04	0	0,01
normalheptane (nC7)	0	84,76	65,07
Isoheptane (iC7)	0	15,24	11,70

Tableau 2

Le réacteur A d'isomérisation est alimenté par la charge C5-C6 avec un débit de 20,21 g/h (gramme par heure), ladite charge contenant 800 ppm en poids de perchloroéthylène (C_2Cl_4). La masse de catalyseur présente dans le réacteur A est de 20,01 g, la PPH (vitesse volumique horaire) de $1,01 \text{ h}^{-1}$. Le débit d'hydrogène est de 1,4 l/h (litre par heure). La pression totale est de 3 MPa relatifs. Le réacteur d'isomérisation A opère à 140°C . Cette température permet d'optimiser la conversion en C5 et C6 en se rapprochant de l'équilibre thermodynamique de la réaction. Le rapport R_A du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de mole d'hydrocarbure en sortie de réacteur A est égal à 0,19.

Le réacteur d'isomérisation B est alimenté par la charge C7 avec un débit de 66,79 g/h, ladite charge contenant 800 ppm de perchloroéthylène. La masse de catalyseur présente dans le réacteur B est de 66,13 g, la PPH de $1,01 \text{ h}^{-1}$. Le débit d'hydrogène est de 3,2 l/h. La pression totale est de 3 MPa relatifs. La température de la réaction d'isomérisation dans le réacteur B est

fixée à 115°C. Le rapport R_B du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de mole d'hydrocarbure en sortie de réacteur B est égal à 0,19. Les compositions des isomérats A et B issus respectivement des réacteurs A et B et celle du mélange de ces deux isomérats sont reportées dans le tableau 3 ci-dessous.

5

<u>Composés</u>	isomérat A (% en poids)	isomérat B (% en poids)	isomérat A + B (% en poids)
C2-C4	4,32	8,15	7,26
iC5	43,14	0	10,02
nC5	18,22	0	4,23
cyclopentane	1,20	0	0,28
iC6	19,54	0	4,54
nC6	2,74	0	0,64
cyclohexane	5,94	0	1,38
méthylcyclopentane	4,90	0	1,14
benzène	0	0	0
nC7	0	22,67	17,40
iC7	0	69,18	53,11
T. de réaction	140°C	115°C	

Tableau 3

Pour chacune des n-paraffines présentes dans la charge est calculé un taux de conversion à partir de la composition du mélange des deux isomérats.

10 Les taux de conversion totaux sont donnés dans le tableau 4:

	Taux de conversion
nC5	59,8%
nC6	39,6%
nC7	73,3%
C5+	93,4%

Tableau 4

Les résultats reportés dans le tableau 4 indique que, dans des conditions opératoires optimisés par rapport à l'exemple 1 et pour une charge initiale identique, le schéma d'isomérisation selon la présente invention permet d'améliorer notablement la conversion en nC5 et nC6 tout en conservant un taux de conversion du normal-heptane et un rendement en hydrocarbures comportant au moins cinq atomes de carbone (C5+) sensiblement identiques. L'indice d'octane des produits d'isomérisation est donc amélioré dans le cas de la présente invention.

Exemple 3 (selon l'invention)

Dans cet exemple, on utilise comme dans l'exemple 2 deux réacteurs différents mais des catalyseurs de nature chimique différente : un catalyseur acide (IS 612 A) présentant une forte activité pour le réacteur A et un catalyseur zéolithique type Pt/H-bêta moins acide mais plus sélectif pour l'isomérisation du nC7. Ladite zéolithe est commercialisée par la société Zeolyst et correspond à la zéolithe bêta sous sa forme protonique.

Les charges initiales sont similaires à celles données dans l'exemple 2 (Tableau 2).

Le réacteur A d'isomérisation est alimenté par la charge C5-C6 au débit de 20,21 g/h, ladite charge contenant 800 ppm en poids de perchloroéthylène (C_2Cl_4). La masse de catalyseur présente dans le réacteur A est de 20,01 g, la PPH de $1,01\text{ h}^{-1}$. Le débit d'hydrogène est de 1,4 l/h, La pression totale est de 3 MPa relatifs.

Le réacteur d'isomérisation A opère à 140°C . Le rapport R_A du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbure en sortie de réacteur A est égal à 0,19.

Le réacteur B d'isomérisation est alimenté par la charge C7 au débit de 66,79 g/h. La masse de catalyseur présente dans le réacteur B est de 22,26 g, la PPH est de 3 h^{-1} . Le débit d'hydrogène est de 33,45 l/h. La pression totale est de 3 MPa relatifs. Le réacteur d'isomérisation B opère à 240°C de façon à optimiser le rendement en iso-paraffines.

Le rapport R_B du nombre de mole d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbure en sortie de réacteur B est égal 1,86. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 5.

<u>Composés</u>	isomérat A (% en poids)	isomérat B (% en poids)	isomérat A + B (% en poids)
C2-C4	4,32	5,39	5,14
iC5	43,14	0	10,02
nC5	18,22	0	4,23
cyclopentane	1,20	0	0,28
iC6	19,54	0	4,54
nC6	2,74	0	0,64
cyclohexane	5,94	0	1,38
méthylcyclopentane	4,90	0	1,14
benzène	0	0	0
nC7	0	22,07	16,94
iC7	0	72,54	55,69
Température de réaction	140°C	240°C	
Catalyseur	IS612A	Pt/H-bêta	

Tableau 5

Les taux de conversion totaux sont donnés dans le tableau 6:

5

	Isomérisation A + B
conversion nC5	59,8%
conversion nC6	39,6%
conversion nC7	74,0%
rendement C5+	95,6%

Tableau 6

Cet exemple de réalisation de l'invention apparaît également plus favorable que l'exemple selon l'art antérieur. En effet, pour une conversion des hydrocarbures nC7 comparable, la conversion

des hydrocarbures nC5 et nC6 est notablement augmentée ainsi que le rendement en C5+. Le présent procédé permet donc d'améliorer les indices d'octane des isomérats, d'une part en augmentant les taux de conversion des hydrocarbures contenant 5 à 6 atomes de carbone, tout en minimisant le taux de craquage des hydrocarbures contenant 7 atomes de carbone.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'isomérisation des paraffines d'une charge comprenant des hydrocarbures
5 contenant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, caractérisé en ce que ladite charge est
séparée en au moins deux fractions, une fraction A comprenant majoritairement des
hydrocarbures contenant 5 ou 6 atomes de carbone, et une fraction B comprenant
majoritairement des hydrocarbures contenant 7 ou 8 atomes de carbone, et en ce que lesdites
fractions A et B sont ensuite séparément traitées, dans des conditions spécifiques, dans des
10 zones réactionnelles d'isomérisation distinctes.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdites zones réactionnelles contiennent des
catalyseurs d'isomérisation chimiquement différents.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel l'activité isomérisante du
catalyseur traitant la fraction A est supérieure à l'activité isomérisante du catalyseur traitant
15 la fraction B.
4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdites zones réactionnelles contiennent des
catalyseurs de même nature chimique et dans lequel les températures réactionnelles sont
différentes.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le ou lesdits catalyseurs
20 d'isomérisation sont compris dans le groupe constitué par : les catalyseurs supportés
contenant au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, les catalyseurs
zéolithiques contenant au moins un métal du groupe VIII, les catalyseurs de Friedel et Crafts,
les catalyseurs superacides de type HPA sur zircone, WOx sur zircone, les zircons sulfatés.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la pression totale dans les zones
25 réactionnelles d'isomérisation est d'environ 0,1 à 10 MPa relatifs, la vitesse volumique
horaire étant d'environ 0,2 à 10 h⁻¹.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel au moins l'une des réactions
d'isomérisation est effectuée en présence d'un excès d'hydrogène tel que le rapport R du
nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures sortant d'au moins
30 une zone réactionnelle est compris entre 0,06 et 0,3.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel au moins l'une des réactions
d'isomérisation est effectuée en présence d'un excès d'hydrogène tel que le rapport R du

nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles d'hydrocarbures sortant d'au moins une zone réactionnelle est compris entre 0,3 et 30 et supérieur à 0,3.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel les isomérats issus de l'isomérisation des fractions A et B sont ensuite mélangés.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel on sépare ledit mélange en deux effluents, le premier desdits effluents comprenant la majeure partie de l'isopentane et des paraffines présentant au moins deux ramifications, le deuxième desdits effluents comprenant la majeure partie des normales paraffines et des paraffines contenant au moins six atomes de carbone et une seule ramification, ledit deuxième effluent étant recyclé et mélangé avec la charge ou avec la fraction B.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on sépare l'isomérat B issu de l'isomérisation de la fraction B en deux effluents, le premier desdits effluents comprenant la majeure partie de l'isopentane et des paraffines présentant au moins deux ramifications, le deuxième desdits effluents comprenant la majeure partie des normales paraffines et des paraffines contenant au moins six atomes de carbone et une seule ramification, ledit deuxième effluent étant recyclé et mélangé avec la charge ou avec la fraction B.

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel on mélange le premier effluent avec l'isomérat issu de l'isomérisation de la fraction A.

13. Procédé selon la revendication 11 dans lequel on sépare en outre l'isomérat A issu de l'isomérisation de la fraction A en deux effluents, le premier desdits effluents comprenant la majeure partie de l'isopentane et des paraffines présentant au moins une ramification, le deuxième desdits effluents comprenant la majeure partie des normales paraffines, ledit deuxième effluent étant recyclé et mélangé avec la charge ou avec la fraction A.

14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel on mélange ledit premier effluent issu de l'isomérat B et ledit premier effluent issu de l'isomérat A.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G65/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 256 604 A (SHELL INT RESEARCH) 24 February 1988 (1988-02-24) column 1, line 47 -column 4, line 38 column 5, line 10 - line 27; claims 1,8; figure 1 ---	1-9
Y	US 3 619 408 A (LARSON LEWIS G) 9 November 1971 (1971-11-09) column 1, line 19 - line 28 column 2, line 20 -column 3, line 15; claim 1 ---	1-9
Y	US 5 994 607 A (BOUCOT PIERRE ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) column 4, line 56 -column 5, line 7 column 6, line 19 - line 47; claim 1 column 5, line 25 - line 31 --- -/--	1,2,4-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2002

Date of mailing of the international search report

28/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02385

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 944 959 A (STARNES WILLIAM C ET AL) 12 July 1960 (1960-07-12) column 5, line 47 - line 68 -----	1, 11, 13, 14
A	YA.M. PAUSHKIN: "The chemical composition and properties of fuels for jet propulsio" 1962 , PERGAMON PRESS , OXFORD, GB XP002192480 figure 11 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02385

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0256604	A	24-02-1988	AT 64587 T	15-07-1991
			AU 586113 B2	29-06-1989
			AU 7635987 A	18-02-1988
			CA 1294633 A1	21-01-1992
			DE 3770890 D1	25-07-1991
			EP 0256604 A2	24-02-1988
			GR 3002433 T3	30-12-1992
			JP 8025914 B	13-03-1996
			JP 63048233 A	29-02-1988
			SG 69592 G	04-09-1992
US 3619408	A	09-11-1971	NONE	
US 5994607	A	30-11-1999	FR 2744441 A1	08-08-1997
			EP 0787785 A1	06-08-1997
			US 5831140 A	03-11-1998
US 2944959	A	12-07-1960	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02385

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C10G65/14

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 7 C10G

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 256 604 A (SHELL INT RESEARCH) 24 février 1988 (1988-02-24) colonne 1, ligne 47 - colonne 4, ligne 38 colonne 5, ligne 10 - ligne 27; revendications 1,8; figure 1 ---	1-9
Y	US 3 619 408 A (LARSON LEWIS G) 9 novembre 1971 (1971-11-09) colonne 1, ligne 19 - ligne 28 colonne 2, ligne 20 - colonne 3, ligne 15; revendication 1 ---	1-9
Y	US 5 994 607 A (BOUCOT PIERRE ET AL) 30 novembre 1999 (1999-11-30) colonne 4, ligne 56 - colonne 5, ligne 7 colonne 6, ligne 19 - ligne 47; revendication 1 colonne 5, ligne 25 - ligne 31 --- -/-	1,2,4-8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 novembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deurinck, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02385

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 944 959 A (STARNES WILLIAM C ET AL) 12 juillet 1960 (1960-07-12) colonne 5, ligne 47 - ligne 68 -----	1, 11, 13, 14
A	YA.M. PAUSHKIN: "The chemical composition and properties of fuels for jet propulsio" 1962 , PERGAMON PRESS , OXFORD, GB XP002192480 figure 11 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 02/02385

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0256604	A	24-02-1988	AT 64587 T	15-07-1991
			AU 586113 B2	29-06-1989
			AU 7635987 A	18-02-1988
			CA 1294633 A1	21-01-1992
			DE 3770890 D1	25-07-1991
			EP 0256604 A2	24-02-1988
			GR 3002433 T3	30-12-1992
			JP 8025914 B	13-03-1996
			JP 63048233 A	29-02-1988
			SG 69592 G	04-09-1992
US 3619408	A	09-11-1971	AUCUN	
US 5994607	A	30-11-1999	FR 2744441 A1	08-08-1997
			EP 0787785 A1	06-08-1997
			US 5831140 A	03-11-1998
US 2944959	A	12-07-1960	AUCUN	