

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 559 518 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
02.05.1997 Bulletin 1997/18

(51) Int Cl.⁶: **C10G 61/06, C10G 67/06**

(21) Numéro de dépôt: **93400443.3**

(22) Date de dépôt: **22.02.1993**

(54) **Procédé d'isomérisation de paraffines normales en C5/C6 avec recyclage de paraffines normales et methyl-pentanes**

Verfahren zur Isomerisierung von n-C5/C6-Paraffinen mit Recyclierung von n-Paraffinen und Methylpentanen

Process for the isomerisation of normal C5/C6 paraffins with normal paraffins et methyl pentanes recycling

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorité: **06.03.1992 FR 9202812**

(43) Date de publication de la demande:
08.09.1993 Bulletin 1993/36

(73) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:

- **Minkinen, Ari**
F-78860 Saint Nom La Breteche (FR)
- **Deschamps, André**
F-78540 Noisy Le Roi (FR)
- **Cariou, Jean-Paul**
F-78630 Orgeval (FR)

(56) Documents cités:

GB-A- 876 730 **US-A- 2 958 644**
US-A- 3 755 144 **US-A- 5 043 525**

EP 0 559 518 B1

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).

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 C₅/C₆).

Les procédés actuels d'isomérisation des hydrocarbures en C₅/C₆ 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 C₆ à faible indice d'octane (méthyl-pentanes) en isomères en C₆ 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 réac-

tionnel 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 renvoyer à l'étape d'adsorption. Cette approche a déjà été proposée dans le procédé combiné dit "PENEX MOLEX", dans lequel les hydrocarbures en C₅/C₆ 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 plusieurs 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 méthyl-pentanes qui sont aussi recyclés

et convertis en diméthylbutanes lors du passage à travers le réacteur d'isomérisation.

Pour fournir l'éluant vapeur riche en méthyl-pentanes pour le cycle de désorption, on incorpore en aval du système une colonne de désisohéxanisation qui fractionne l'effluent de l'étape d'adsorption en 2 coupes : une coupe distillat ne contenant que des isomères à très haut indice d'octane ayant une forte concentration en diméthyl butanes et une coupe de fond de la colonne ayant une forte concentration des méthylpentanes d'indice d'octane bien inférieur à celui du distillat.

Par ailleurs, l'utilisation judicieuse de méthyl-pentanes fournis par la désisohéxanisation 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 de méthyl-pentanes 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 désisohéxaniseur (pompe à chaleur) pour fournir toute l'énergie de rebouillage du désisohéxaniseur par la condensation du reflux et du distillat net de celui-ci.

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 naphtha léger contenant une proportion prépondérante d'hydrocarbures en C₅ et en C₆ en un isomérat à haut indice d'octane.

Le procédé de l'invention comprend principalement : une étape (1) d'isomérisation dans laquelle on envoie dans un réacteur d'isomérisation une coupe C5/C6 représentant la charge fraîche, mélangée au moins avec un recyclage d'un flux riche en paraffines normales et en méthyl-pentanes provenant de l'étape (3) de désorption, 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 (2) d'adsorption dans laquelle on envoie dans un adsorbant garni d'un tamis moléculaire capable de retenir les n-paraffines, en courant ascendant, un flux vapeur de l'effluent liquide de l'étape d'isomérisation, après vaporisation, et l'on recueille un isomérat débarrassé des n-paraffines;

- une étape (3) de désorption, alternant avec l'étape (2), et dans laquelle on abaisse la pression dans l'adsorbant et on fait passer à travers le tamis moléculaire un flux gazeux riche en méthyl-pentanes prélevé dans l'étape de désisohéxanisation (4), l'effluent de cette étape de désorption étant envoyé vers l'étape d'isomérisation (1); et

- une étape (4) de désisohéxanisation dans laquelle on alimente une colonne de distillation au moyen de l'effluent provenant de l'étape (2) d'adsorption, et l'on obtient un résidu liquide, un flux vapeur riches en méthylpentanes et un distillat menant au produit final d'isomérisation; le flux vapeur riche en méthyl-pentanes étant envoyé comme désorbant vers l'étape (3) de désorption.

Dans l'étape (1), on envoie dans une zone d'isomérisation 1, par la ligne 2, la charge de naphtha léger (ligne 1) mélangée avec au moins un recyclage d'un flux riche en paraffines normales et en méthylpentanes provenant de l'étape de désorption (3) (ligne 11) et éventuellement un recyclage d'une partie du résidu liquide de l'étape de désisohéxanisation (4) (ligne 12).

La réaction d'isomérisation est conduite à une température de 140 à 300°C en présence d'hydrogène sous une pression de 10 à 40 bars. La charge à traiter est mélangée à un appoint d'hydrogène et éventuellement à un recyclage d'hydrogène arrivant par la ligne 3, puis est chauffée par exemple à une température de 140 à 300°C au moyen d'un échange de chaleur charge/effluent, dans l'échangeur E₁ 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 g et/ou h 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 mordenite renfermant un ou plusieurs métaux préférentiellement du groupe VIII de la classification périodique des éléments. Un catalyseur bien connu consiste en une mordenite de rapport SiO₂/Al₂O₃ compris entre 10 et 40, de préférence entre 15 et 25 et ren-

fermant 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 et une partie des méthylpentanes est transformée en diméthylbutanes ; cependant, il reste dans l'effluent sortant du réacteur d'isomérisation par la ligne 4 une proportion importante de n-paraffines et de méthylpentanes, qui peut aller jusqu'à environ 50 % en moles et qui est de préférence comprise entre 25 et 40 % en moles.

L'effluent de l'étape d'isomérisation (1), après refroidissement, peut passer dans un séparateur S_1 dont la vapeur est recyclée par la ligne 3 à l'entrée du réacteur d'isomérisation 1 et l'effluent liquide (isomérat) sortant par la ligne 6 est vaporisé et surchauffé dans l'échangeur E_2 avant d'être envoyé vers l'étape d'adsorption (2) par la ligne 8.

Dans l'étape (2) d'adsorption, on fait passer le mélange vapeur en courant ascendant dans l'adsorbent 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_3 puis envoyé vers la colonne de désisohexanisation.

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 $5 \text{ \AA} = (5 \cdot 10^{-8} \text{ cm})$; la zéolithe 5 A convient parfaitement à cet usage : son diamètre de pores est proche de $5 \text{ \AA} = (5 \cdot 10^{-8} \text{ cm})$ et sa capacité d'adsorption pour les n-paraffines est importante. On peut cependant employer d'autres adsorbants tels que la chabazite ou l'érierite. 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'adsorbent A par la ligne 9 ne contient pratiquement que des isoparaffines (isopentane et isohexane). Il est condensé, par échange de chaleur, par exemple par échange thermique avec un des rebouilleurs E_3 de l'étape (4) de désisohexanisation.

Les n-paraffines adsorbées au cours de l'étape (2) sont ensuite désorbées dans l'étape (3) de désorption représentée sur la Figure 2 par l'adsorbent D, qui n'est autre que l'absorbent 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 stripping au moyen d'un flux gazeux riche en méthylpentanes, soutiré à un niveau de la colonne de désisohexanisation convenable et amené par la ligne 10 à traverser l'adsorbent 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 méthylpentanes nécessaire à la désorption correspond avantageusement à 0,5 à 2 moles de vapeur riche en méthylpentanes par mole de n-paraffines à désorber. L'opération dure en général de 2 à 10 minutes : l'effluent de l'étape de désorption (3) est recyclé vers l'étape d'isomérisation par la ligne 11 ; il est condensé directement dans un éjecteur J en contact avec la charge fraîche de naphta léger arrivant par la ligne 1 et avec un liquide circulant dans la ligne 13 et refroidi par l'échangeur E_6 .

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

L'effluent sortant de l'étape d'adsorption est ensuite envoyé sous pression d'adsorption vers l'étape (4) de désisohexanisation.

Dans l'étape (4) on alimente une colonne de désisohexanisation par la ligne 9 au moyen de l'effluent provenant de l'étape (2) d'adsorption décrite précédemment, par exemple, à une pression de 1 à 2 bars (pression absolue).

La colonne de désisohexanisation consiste en général en une colonne de distillation comportant des internes de fractionnement (garnissage structuré ou plateaux). L'opération de désisohexanisation sépare la charge en un distillat riche en diméthylbutanes contenant, par exemple, de 20 à 40% en moles de diméthylbutanes et en un résidu pauvre en diméthylbutanes contenant par exemple de 5 à 10% en moles de diméthylbutane.

Avant d'être introduite dans la colonne de désisohexanisation, la charge peut être condensée et refroidie, par exemple, à une température de 100 à 120 °C, éventuellement par échange thermique avec un des rebouilleurs de la colonne de désisohexanisation dans l'échangeur E_3 .

La colonne de désisohexanisation opère en général entre une température de fond de 80 à 100°C et une température de tête de 20 à 60°C.

Le résidu chaud de la colonne de désisohexanisation sortant par la ligne 12 est ensuite recyclé et envoyé vers le réacteur d'isomérisation après mélange avec la charge fraîche (ligne 1) et l'effluent de désorption (ligne 11) dans l'éjecteur/mélangeur J. Un soutirage latéral permet de prélever un courant vapeur riche en méthylpentanes envoyé par la ligne 10 vers l'adsorbent D en cours de désorption.

Les vapeurs de tête (distillats) sortant par la ligne 7 sont en général condensés par moyen d'un échangeur de chaleur avec l'eau de refroidissement dans un condenseur E_4 . Le condensat est partiellement recyclé en tête du désisohexaniseur (reflux) et en partie envoyé par pompage par la ligne 14 comme produit principal d'isomérisation ou isomérat.

Dans une des versions optionnelles que l'on préfère, les vapeurs de tête (distillats) sortant par la ligne 7 peuvent être comprimées dans un compresseur (pompe à chaleur) à une pression suffisante (de 5 à 6 bars) pour qu'elles se condensent à une température supé-

rieure 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 E5, 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 condensation totale du reflux et du distillat.

Selon une autre 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 (1) et l'étape d'adsorption (2), 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 C₁ à C₄.

Après refroidissement, par exemple par échange thermique avec la charge alimentant ledit réacteur dans l'échangeur E₁, l'effluent du réacteur d'isomérisation consistant en un mélange diphasique est envoyé par la ligne 4 directement dans une colonne de stabilisation S₂ opérant en général à une pression de 10 à 20 bars, avantageusement à environ 15 bars. Le stabilisateur S₂ 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 15. Le distillat est partiellement condensé par refroidissement à l'eau dans l'échangeur E₈, le condensat obtenu pouvant être au moins partiellement recyclé vers la tête du stabilisateur par la ligne 16. Si on le désire, on peut également recueillir un LPG comme distillat net, par la ligne 17.

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 15. 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'adsorbant après un chauffage complémentaire dans l'échangeur E₂.

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

Le procédé de l'invention permet d'obtenir, à partir de charges de naphthas légers riches en C₅/C₆ présentant un Indice d'Octane Recherche (IOR) de 65 à 75, un isomérisat présentant un IOR de 89 à 92.

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 de la Figure 2, modifié selon le schéma de la Figure 3. Le séparateur S₁ est donc remplacé par la co-

lonne de stabilisation S₂ et on ne recycle pas d'hydrogène vers le réacteur d'isomérisation I.

La charge F est constituée par un naphta léger préalablement désulfuré et séché 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 1 ppm en poids et son Indice d'Octane Recherche (IOR) de 70,2.

La charge liquide est introduite par la conduite 1 dans un éjecteur/mélangeur J avec un débit de 77,6 kg/h. Simultanément, on aspire dans cet éjecteur/mélangeur, à un débit moyen de 44 kg/h, un flux de recyclage issu de la zone de désorption D par la ligne 11. L'éjecteur/mélangeur fonctionne sous une pression de 2 bars et la charge liquide fraîche et recyclée, introduite dedans comme fluide moteur, est préchauffée à une température d'environ 80°C par le contact direct avec la vapeur issue de la désorption. La vapeur est totalement condensée et refroidie à la même température. Simultanément, on injecte aussi dans ce mélangeur, à un débit moyen de 25 kg/h un flux de recyclage issu du fond de la colonne de distillation D₁ par la ligne 12.

Le liquide de fond de ce mélangeur, repris par une pompe, est envoyé par la ligne 2 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 62 litres d'un catalyseur d'isomérisation à base d'alumine h 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 8 % en moles de nC₅, 5,5% en moles de nC₆ et environ 26% en moles de méthylpen-

tanés.

L'effluent complet du réacteur d'isomérisation est envoyé directement par la ligne 4 dans la colonne de stabilisation S₂ (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 15 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 préchauffée à une température de 300°C, est introduite 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 16 cm de diamètre intérieur et 4 m de hauteur renferme 60 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 123 kg/h, un isomérat renfermant moins de 1 % en moles de paraffines normales en C₅ et C₆ et présentant un IOR de 88 à 88,5 qui est envoyé ensuite sous pression vers le rebouilleur E3 de la colonne de distillation DI.

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 20 kg/h, d'un soutirage de vapeur de la colonne DI riche en méthylpentanes (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 29% en moles de nC₅ et 21 % en moles de nC₆. Il est recyclé par la ligne 11 vers l'éjecteur/mélangeur J.

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

L'effluent de l'adsorbeur A (ligne 9) totalement condensé dans le rebouilleur E3 de la colonne de distillation est détendu dans une vanne de contrôle de pression et le mélange détendu est introduit dans la colonne de distillation DI. La colonne remplie d'un garnissage structuré présentant une efficacité d'environ 40 étages théoriques fonctionne sous une pression de 2 bars avec un taux de reflux de 4 par rapport au distillat net.

La vapeur de la tête de la colonne est condensée avec l'eau de refroidissement et le condensat est recueilli dans le ballon de reflux. De ce ballon de reflux on soutire par la ligne 14, 76 kg/h de distillat qui constitue le produit final.

Le procédé a été mis en oeuvre en continu pendant 34 jours dans les conditions décrites précédemment en fournissant un isomérat dont l'Indice d'Octane Recher-

che (IOR) est resté compris entre 89.5 et 91.7.

Revendications

1. Procédé d'isomérisation des n-paraffines en isoparaffines dans une charge consistant essentiellement en une coupe C₅/C₆, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - une étape (1) d'isomérisation dans laquelle on envoie dans un réacteur d'isomérisation une coupe C₅/C₆ représentant la charge fraîche, mélangée avec au moins un recyclage d'un flux riche en paraffines normales et en méthylpentanes provenant de l'étape (3) de désorption, 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 d'isomérisation, et une phase liquide qui constitue l'isomérat brut ;
 - une étape (2) d'adsorption dans laquelle on vaporise ladite phase liquide, on fait passer le flux vapeur obtenu dans un adsorbeur garni d'un tamis moléculaire, de manière à en retenir les n-paraffines, et l'on recueille comme effluent vapeur un isomérat débarrassé des n-paraffines ;
 - une étape (3) de désorption, alternant avec l'étape (2), et dans laquelle on abaisse la pression dans l'adsorbeur et on fait passer à travers le tamis moléculaire un flux gazeux riche en méthylpentanes et pauvre en n-paraffines prélevé dans l'étape de désisohexanisation (4), le dit flux gazeux entraînant les n-paraffines adsorbées du tamis moléculaire, l'effluent de cette étape de désorption étant envoyé vers l'étape d'isomérisation (1); et
 - une étape (4) de désisohexanisation dans laquelle on alimente une colonne de distillation au moyen de l'effluent vapeur de l'étape (2) d'adsorption, et l'on obtient un résidu liquide et un flux vapeur riches en méthylpentanes et un distillat constituant l'isomérat final; le flux vapeur riche en méthylpentanes étant envoyé comme désorbant vers l'étape (3) de désorption.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite coupe C₅/C₆ est un naphta léger.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans l'étape (1) d'isomérisation, on fait passer la charge fraîche mélangée avec le recyclage des méthylpentanes et des paraffines normales en présence d'hydrogène sur un catalyseur consis-

tant 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 10 à 40 bars et à une température de 140 à 300 °C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape (2) 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. 10
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans l'étape (3) de désorption la pression est abaissée à une valeur inférieure à 5 bars et on fait passer le flux gazeux riche en méthyl-pentanes, prélevé à l'étape (4), porté à une température de 250 à 350 °C, en une proportion correspondant à 0,5 à 2 moles de vapeur par mole de n-paraffines à désorber, pendant 2 à 10 minutes. 15 20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que dans l'étape (4) de désisohexanisation on opère à une pression de 1 à 2 bars, entre une température de fond de 80 à 100 °C et une température de tête de 20 à 60 °C, de manière que le distillat contienne de 5 à 10% en moles de diméthylpentanes et que le résidu contienne de 5 à 10% en moles de diméthylbutanes. 25 30
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le distillat de l'étape (4) de désisohexanisation 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 désisohexanisation. 35
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le résidu liquide de l'étape (4) de désisohexanisation est en partie recyclé vers l'étape d'isomérisation (1). 40
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'effluent de l'étape (1) 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 (2) d'adsorption. 45 50

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomerisierung von n-Paraffinen in Isoparaffine in einer Charge, welche im wesentlichen aus einer C₅/C₆-Fraktion besteht, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt: 55

- einen Schritt (1) zur Isomerisierung, bei welchem man eine C₅/C₆-Fraktion, welche die frische Charge darstellt, in einen Reaktor zur Isomerisierung einführt, welche mit wenigstens einem rückgeführten Strom eines an normalen Paraffinen und an aus dem Schritt (3) zur Desorption stammenden Methyl-Pentanen reichen Flusses gemischt wird, wobei der Abstrom dieses Schrittes in einen Abscheider eingeführt wird, in welchem man eine Dampfphase, welche zum Einlaß des Reaktors zur Isomerisierung zurückgeführt wird, und eine Flüssigphase, welche das Rohisomerat bildet, abtrennt;
- einen Schritt (2) zur Adsorption, bei welchem man die Flüssigphase verdampft, man den erhaltenen Dampf durch einen mit einem Molekularsieb versehenen Adsorber strömen läßt, derart, daß darin die n-Paraffine zurückgehalten werden, und man als Dampfstrom einen von n-Paraffinen befreites Isomerat auffängt;
- einen Schritt (3) zur Desorption, welcher sich mit dem Schritt (2) abwechselt und bei welchem man den Druck in dem Adsorber absenkt und man einen an Methyl-Pentanen reichen und an n-Paraffinen armen Gasfluß, welcher in dem Schritt (4) zur Entfernung von Isohexan abgezogen wird, durch das Molekularsieb strömen läßt, wobei der Gasfluß die adsorbierten n-Paraffine des Molekularsiebes mitnimmt, der Abstrom dieses Schrittes zur Desorption dem Schritt (1) zur Isomerisierung zugeführt wird; und
- einen Schritt (4) zur Entfernung von Isohexan, bei welchem man eine Destillationskolonne mittels des Dampfstromes des Schrittes (2) zur Adsorption speist und man einen flüssigen Rückstand und einen an Methyl-Pentanen reichen Dampfstrom sowie ein das Endisomerat bildendes Destillat erhält, wobei der an Methyl-Pentanen reiche Dampfstrom als Desorptionsmittel dem Schritt (3) zur Desorption zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die C₅/C₆-Fraktion leichtes Naphta ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem Schritt (1) zur Isomerisierung die frische Charge, welche mit dem rückgeführten Strom der Methyl-Pentane und der normalen Paraffine in Anwesenheit von Wasserstoff über einen Katalysator strömen läßt, der im wesentlichen aus einem Zeolith besteht, welcher wenigstens ein Metall, welches aus denjenigen der Gruppe VIII des Periodensystems ausgewählt wird, oder ein mit Platin imprägniertes, chloriertes Alumi-

niumoxid enthält, unter einem Druck von 10 bis 40 bar und bei einer Temperatur von 140 bis 300°C.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt (2) zur Adsorption bei einer Temperatur von 200 bis 400°C und bei einem Druck von 10 bis 40 bar über eine Dauer von 2 bis 10 Minuten durchgeführt wird. 5
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck bei dem Schritt (3) zur Desorption auf einen Wert kleiner als 5 bar abgesenkt wird und man den auf eine Temperatur von 250 bis 350°C gebrachten, aus dem Schritt (4) abgezogenen an Methyl-Pentanen reichen Gasfluß in einem Verhältnis, welches 0,5 bis 2 Mol Dampf pro Mol zu desorbierenden n-Paraffinen entspricht, während 2 bis 10 Minuten strömen läßt. 10 15 20
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem Schritt (4) zur Entfernung von Isohexan bei einem Druck von 1 bis 2 bar zwischen einer Bodentemperatur von 80 bis 100°C und einer Kopf-temperatur von 20 bis 60°C arbeitet, derart, daß das Destillat 5 bis 10 Mol-% Dimethyl-Pentane enthält und daß der Rückstand 5 bis 10 Mol-% Dimethyl-Butane enthält. 25 30
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Destillat aus dem Schritt (4) zur Entfernung von Isohexan auf einen Druck von 5 bis 6 bar komprimiert wird und dessen Kondensation die für ein Abkochen des Bodens der Kolonne zur Entfernung von Isohexan notwendige Wärme liefert. 35
8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Rückstand des Schrittes (4) zur Entfernung von Isohexan teilweise dem Schritt (1) zur Isomerisierung zurückgeführt wird. 40
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstrom des Schrittes (1) zur Isomerisierung in eine Kolonne zur Stabilisierung bei einem Druck von 10 bis 20 bar eingeführt wird, in welcher am Kopf die leichtesten Produkte und mögliche Salzsäure aus dem Katalysator zur Isomerisierung stammt und am Boden ein Abstrom, welcher dem Schritt (2) zur Adsorption geführt wird, evakuiert wird. 45 50

Claims

1. Process for the isomerization of n-paraffins into iso-

paraffins in a charge essentially consisting of a C_5C_6 fraction, characterized in that it comprises :

an isomerization stage (1), in which into an isomerization reactor is supplied a C_5/C_6 fraction representing the fresh charge, mixed with at least a recycling of a flow rich in n-paraffins and methyl-pentanes from the desorption stage (3) the effluent of said stage being fed into a separator, where separation takes place of a vapour phase, which is recycled to the intake of the isomerization reactor, and a liquid phase constituting the crude isomerate;

an adsorption stage (2) in which said liquid phase is vapourized and the vapour flow obtained is passed through an adsorber lined with a molecular sieve so as to retain the n-paraffins and an isomerate free from n-paraffins is collected as a vapour effluent;

a desorption stage (3), alternating with stage (2), and in which the pressure in the adsorber is lowered and through the molecular sieve is passed a gaseous flow rich in methyl-pentanes and depleted in n-paraffins extracted from the deisohexanization stage (4), said gaseous flow carrying along the n-paraffins adsorbed by the molecular sieve, the effluent of said desorption stage being fed to the isomerization stage (1); and

a deisohexanization stage (4) in which a distillation column is supplied by means of the vapour effluent from the adsorption stage (2) and a liquid residue, a methyl-pentane-rich vapour flow and a distillate constituting the final isomerization product are obtained, the methyl-pentane-rich vapour flow being fed as the desorbent, to the desorption stage (3).

2. Process according to claim 1, characterized in that the C_5/C_6 fraction is a light naphtha.
3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that in the deisohexanization stage (1) working takes place at a pressure of 1 to 2 bars, a bottom temperature of 80 to 100°C and a head temperature of 20 to 60°C, so that the distillate contains 5 to 10 mole % dimethyl pentanes and the residue contains 5 to 10 mole % dimethyl butanes.
4. Process according to any one of the claims 1 to 3, characterized in that the deisohexanization stage distillate is compressed to a pressure of 5 to 6 bars and its condensation supplies the heat necessary for reboiling the deisohexanization column bottom. 55

5. Process according to any one of the claims 1 to 4, characterized in that, in the isomerization stage (1), the fresh charge mixed with the recycling of methylpentanes and n-paraffins 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 10 to 40 bars and a temperature of 140 to 300°C. 5 10
6. Process according to any one of the claims 1 to 5, characterized in that the adsorption stage (2), performed at a temperature of 200 to 400°C and a pressure of 10 to 40 bars, lasts 2 to 10 minutes. 15
7. Process according to any one of the claims 1 to 6, characterized in that in the desorption stage (3) the pressure is lowered to below 5 bars and the methylpentane-rich gaseous flow taken from stage (4) heated to 250 to 350°C, is passed in a proportion corresponding to 0.5 to 2 moles of vapour per mole of n-paraffins to be desorbed for 2 to 10 minutes. 20
8. Process according to any one of the claims 1 to 7, characterized in that the liquid residue of the deisohexanization stage (4) is in part recycled to the isomerization stage (1). 25
9. Process according to any one of the claim 1 to 8, characterized in that the effluent of the isomerization stage (1) is fed into a stabilization column at a pressure of 10 to 20 bars, where evacuation takes place at the head of the lightest products and any hydrochloric acid from the isomerization catalyst and at the bottom an effluent supplied to the adsorption stage (2). 30 35

40

45

50

55



