

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87400645.5**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 G 59/06**
C 10 G 45/64, C 10 G 69/14

㉔ Date de dépôt: **24.03.87**

③① Priorité: **16.04.86 FR 8605568**

④③ Date de publication de la demande:
11.11.87 Bulletin 87/46

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

⑦② Inventeur: **Franck, Jean-Pierre**
24, avenue Ivan Tourgueneff
F-78300 Bougival (FR)

Orioux, Adrien
88, rue Emile Augier
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

Vidal, André
41 bis, avenue Lorraine
F-78110 Le Visinet (FR)

⑤④ **Procédé combiné d'hydroréformage et d'hydroisomérisation.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé combiné d'hydroreformage catalytique d'un naphta lourd dans au moins une zone de réaction (10) et d'hydroisomérisation catalytique d'un naphta léger dans au moins une zone de réaction (34).

L'invention est caractérisée en ce que l'on utilise l'hydrogène produit par l'unité d'hydroreformage (ligne (27) pour isomériser le naphta léger, les reformats et isomérisats obtenus étant fractionnés de préférence ensemble dans une même colonne de stabilisation (51) sur la figure 1.

Il en résulte une meilleure intégration thermique, une meilleure récupération des hydrocarbures légers, une baisse des utilités et investissement par rapport à deux unités fonctionnant séparément.

Description

PROCEDE COMBINE d'HYDROREFORMAGE et d'HYDROISOMERISATION

Dans les procédés de reformage catalytique, la charge est généralement un naphta distillant par exemple entre environ 60 et 200 °C; citons en particulier les naphthas de distillation directe. Les naphthas légers (light naphthas) sont le plus souvent éliminés par distillation car leur intérêt en reforming est peu intéressant puisqu'ils ne peuvent se transformer en aromatiques et qu'ils sont peu isomérisés. Ces naphthas légers sont alors soit récupérés tels quels pour le pool essence, soit valorisés par un procédé d'isomérisation dans une unité distincte de l'unité de reforming.

L'isomérisation des paraffines normales de faible poids moléculaire est d'une importance considérable dans l'industrie pétrolière, vu l'indice d'octane particulièrement élevé des isoparaffines.

Il est intéressant de pouvoir transformer les n-paraffines C4-C7 et surtout C5-C6 en isoparaffines afin d'obtenir un carburant à haut indice d'octane. Ce procédé est intéressant pour améliorer les fractions d'essence légère et en particulier, les fractions de tête de distillation directe.

Les naphthas que l'on convient généralement d'appeler naphthas lourds (heavy naphthas) sont alors seuls envoyés dans l'unité de reforming (reforming).

Dans le procédé de la présente invention, on utilise conjointement une unité de reformage et une unité d'isomérisation pour satisfaire aux nouvelles réglementations dans le cadre de la fabrication d'essence sans plomb, notamment en Europe et aux USA. Il devient indispensable de valoriser la coupe naphta léger d'où l'idée d'intégration de l'unité d'isomérisation à celle du reformage pour minimiser les investissements et les utilisés. Jusqu'à une époque relativement récente, les réactions d'isomérisation étaient conduites avec injection de chlore. On pouvait utiliser comme catalyseur un support dans lequel était incorporé un métal noble de groupe VIII, le support étant imprégné par exemple par un halogénure d'hydrocarbylealuminium de formule :

$Al X_y R_{(3-y)}$

où y est égal à 1 ou 2,

X est un halogène

et R est un radical monovalent d'hydrocarbure

On peut utiliser également les catalyseurs de type Friedel et Crafts, tel que le chlorure d'aluminium. On peut utiliser (USP 3903192), outre des catalyseurs classiques du type platine sur silice-alumine, alumine halogénée ou autres supports acides, des supports d'alumine avec introduction dans l'alumine, d'halogène et d'au moins un composé de métal du groupe VI ou VIII de la classification périodique des éléments en présence d'un mélange de chlore et ou d'acide chlorhydrique. Tous ces catalyseurs peuvent être utilisés pour l'isomérisation en atmosphère d'hydrogène des paraffines comportant 4 à 7 atomes de carbone et de préférence 5 et/ou 6 atomes de carbone, à une température comprise entre 50 et 250 °C. On opère de préférence, sous une pression de 5 à 100 kg/cm² (5 à 100 bars) avec une vitesse spatiale de 0,2 à 10 litres de charge par litre de catalyseur et par heure. On peut introduire en continu ou par période dans la charge un promoteur halogéné tel que par exemple l'acide chlorhydrique, le tétrachlorure de carbone, un halogénure d'alkyl comme par exemple le chlorure d'éthyle, le chlorure d'isopropyle, le chlorure de tertibutyle ou le bromure de tertibutyle.

Dans la présente invention, une première charge constituée en majeure partie d'un naphta lourd est envoyée à travers au moins une zone de chauffage vers au moins deux zones de reformage catalytique disposées en série, l'effluent de chaque zone de reformage, sauf l'effluent de la dernière zone de reformage traversée par la dite première charge, circulant également à travers au moins une zone de chauffage, (on peut utiliser la même zone de chauffage déjà utilisée pour chauffer le naphta lourd avant son entrée dans la première zone de reformage) l'effluent de la dernière zone de reformage étant soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un reformat et d'autre part un premier courant d'un gaz renfermant notamment de l'hydrogène, une partie au moins de cet hydrogène étant mélangée avec une deuxième charge constituée en majeure partie d'un naphta léger, le mélange ainsi obtenu étant préchauffé avant d'être introduit dans une zone d'isomérisation catalytique de laquelle on soutire un isomérisat. On peut effectuer ce préchauffage soit en faisant circuler le mélange ainsi obtenu directement à travers les fumées d'au moins une des dites zones de chauffage définies précédemment, soit par contactage indirect avec de la vapeur d'eau, soit par contactage indirect avec l'effluent de la dernière zone de reformage traversée par le naphta lourd. L'hydrogène produit dans la réaction du reforming couvre les besoins en hydrogène de l'unité d'isomérisation du naphta léger (rapport H₂/hydrocarbures correct). Ainsi en opérant conformément à l'invention, l'intégration des deux réactions, reformage et isomérisation, permet de traiter la coupe légère en utilisant les équipements existant dans l'unité du reforming :

- le niveau thermique opératoire du réacteur d'isomérisation est obtenu avec effet optimum, soit par récupération de chaleur sur les fumées des fours du reforming soit par voie indirecte.
- l'apport d'H₂ et le recyclage d'hydrogène sont assurés par le compresseur d'export d'hydrogène (recontactage) du reforming,

- l'unité d'isomérisation est opérée sans recyclage d'hydrogène ce qui minimise d'autant plus la consommation d'utilités par rapport à une unité d'isomérisation qui fonctionnerait indépendamment de l'unité de reforming (la pureté du gaz est meilleure).

- la récupération des hydrocarbures légers en sortie de la zone réactionnelle de l'unité d'isomérisation est

améliorée par recontactage avec le reformat.

Mais selon l'invention, pour que la zone d'isomérisation fonctionne correctement, il n'est pas possible d'utiliser les catalyseurs classiques d'isomérisation décrits plus haut parce que l'emploi de tels catalyseurs nécessitent d'injecter un halogène ou un composé halogéné, et notamment du chlore. Le procédé selon l'invention ne peut se concevoir qu'avec une nouvelle génération de catalyseurs particulièrement adaptés, pouvant précisément fonctionner en l'absence d'injection d'halogène ou d'un composé halogéné. Selon l'invention, il s'agit de catalyseurs à base d'une zéolite généralement diluée dans une matrice généralement amorphe. Le catalyseur d'isomérisation (hydroisomérisation) peut éventuellement renfermer de préférence au moins un métal du groupe VIII, et par exemple du platine, du palladium ou du nickel. Dans le cas du platine et du palladium, la teneur (en poids) est comprise entre 0,05 et 1 % et de manière préférée entre 0,1 et 0,6 %. Dans le cas du nickel la teneur pondérale est comprise entre 0,10 et 10 % et de manière préférée entre 0,2 et 5 %.

Les catalyseurs utilisables, selon la présente invention, pour l'isomérisation renferment une zéolite qui avantageusement sera une mordénite, sous forme acide, avec ou sans promoteur(s) d'hydrogénation. On utilise de préférence des mordénites dites à larges pores.

Il existe, en effet, deux types de mordénite, qui se distinguent par leurs propriétés d'adsorption: la forme à larges pores, toujours synthétique, qui adsorbe les molécules telles que le benzène (diamètre cinétique = $6,6 \times 10^{-10}$ m) et la forme à petits pores, naturelles ou synthétique, qui n'adsorbe que des molécules de diamètre cinétique inférieur à $4,4 \times 10^{-10}$ m environ. Ces mordénites se distinguent également par des différences morphologiques - aiguilles pour la mordénite petits pores, sphérulites pour la mordénite larges pores -et structurales: présence ou non de défauts. Dans toute la littérature, c'est la mordénite larges pores qui est utilisée. Citons USP 3190939, USP 3480539, USP 3551353.

Or, une mordénite particulièrement adéquate pour être utilisée dans la présente invention est une mordénite préparée à partir d'une mordénite petits pores dans des conditions telles que la mordénite utilisée aura conservé la morphologie de la mordénite à petits pores tout en possédant la capacité d'adsorber la molécule de benzène (diamètre cinétique : $6,6 \times 10^{-10}$ m) ce qui n'est pas le cas d'une mordénite petits pores n'ayant pas subi le traitement spécial. L'utilisation de cette mordénite de morphologie particulière (aiguilles), spécialement traitée, entraîne un gain d'activité et de sélectivité important pour la réaction d'isomérisation.

Il est possible de "déboucher" les canaux de cette zéolite particulière par traitement dans un acide minéral fort et/ou par calcination en présence de vapeur d'eau et d'accéder à une capacité d'adsorption voisine de celle de la mordénite larges pores.

Ces mordénites synthétiques à petits pores peuvent être obtenues par synthèse notamment dans les conditions suivantes : température comprise entre 200 et 300 °C environ et temps de cristallisation de 5 à 50 heures.

La zéolite utilisée préférentiellement dans le catalyseur de la présente invention est fabriquée à partir d'une mordénite petits pores dont la teneur en sodium est comprise généralement entre 4 et 6,5 pour cent (poids) par rapport au poids de mordénite sèche, dont le rapport atomique Si/Al est compris généralement entre 4,5 et 6,5 et le volume de maille généralement compris entre 2,80 et 2,77 nm³. Cette mordénite n'adsorbe que des molécules de diamètre cinétique inférieur à environ $4,4 \times 10^{-10}$ m. Après traitements, la mordénite est caractérisée par différentes spécifications : un rapport atomique Si/Al compris entre 5 et 50 et de préférence entre 5,5 et 30, une teneur en sodium inférieure à 0,2 % poids et de manière préférée inférieure à 0,1 % par rapport au poids de zéolite sèche, un volume de maille, V, de la maille élémentaire compris entre 2,78 et 2,73 nm³ et de manière préférée entre 2,77 et 2,74 nm³, une capacité d'adsorption de benzène supérieure à 5 % et de préférence à 8 % par rapport au poids de solide (zéolite) sec, une morphologie particulière, à savoir qu'elle se présente en majeure partie sous forme d'aiguilles de préférence de longueur moyenne 5 microns (5×10^{-6} m) dont les faces hexagonales ont une longueur d'environ 1 micron, (1×10^{-6} m) et une "hauteur" d'environ 0,3 microns ($0,3 \times 10^{-6}$ m).

La mordénite ainsi préparée et destinée à être utilisée dans les réactions d'hydroisomérisation, est ensuite mélangée à une matrice généralement amorphe, le catalyseur d'hydroisomérisation renfermant également de préférence au moins un métal du groupe VIII, en particulier le platine, le palladium et le nickel avec éventuellement un métal du groupe IV : étain, germanium ou plomb. La matrice peut être de l'alumine, de la silice-alumine, une argile naturelle (le kaoline ou la bentonite par exemple), l'alumine-oxyde de bore. La teneur en mordénite, dans le catalyseur est avantageusement supérieure à 40 % (de préférence 60%) en poids.

Ce catalyseur constitue un excellent catalyseur d'hydroisomérisation de coupes riches en paraffines normales à 4 ou 7 atomes de carbone et de préférence à 5 ou 6 atomes de carbone par molécule, présentant une sélectivité et une activité exaltées par rapport aux catalyseurs d'hydroisomérisation classiques.

Comme indiqué, plus haut, le naphta lourd est soumis à un reformage catalytique en présence d'hydrogène dans au moins deux zones de réaction.

Les conditions générales des réactions d'hydroreforming ou hydroreformatage catalytique sont les suivantes : dans chaque zone de réaction, la température moyenne est comprise entre, environ 480 et 600 °C, la pression est comprise entre, environ 5 et 20 kg/cm² (5 et 20 bars), la vitesse horaire est comprise entre 0,5 et 10 volumes de naphta liquide par volume de catalyseur et le taux de recyclage est compris entre 1 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge.

Le catalyseur peut renfermer par exemple au moins un métal de la famille du platine, c'est-à-dire un métal noble tel que platine, palladium, iridium, rhodium, ruthénium, osmium, déposé sur un support d'alumine ou

d'un composé équivalent (exemples : platine-alumine-halogène ou platine-iridium halogène). La teneur totale en métaux nobles est de 0,1 % à 2 % en poids par rapport au catalyseur et la teneur en halogène, de préférence chlore ou fluor, de 0,1 à 10 %. On peut remplacer l'association alumine-halogène par d'autres supports, par exemple la silice-alumine. Le catalyseur peut renfermer au moins un autre promoteur métallique choisi dans les groupes les plus divers de la classification périodique des éléments.

On peut opérer de multiples façons:

D'abord, on peut opérer en lit fixe en utilisant plusieurs réacteurs. La charge passe successivement à travers chacun des réacteurs; le catalyseur reste en service pendant de longues périodes avant d'être régénéré.

Selon un autre procédé, dit "régénératif", le catalyseur est régénéré soit fréquemment, soit continuellement:

a) la régénération fréquente est utilisée lorsque l'on utilise plusieurs réacteurs qui renferment le catalyseur en lit fixe. L'un de ces réacteurs est en régénération (ou en attente), pendant que les autres réacteurs sont en service;

b) la catalyseur s'écoule de haut en bas de chaque réacteur (lit mobile) et la régénération se fait, par exemple, en continu, dans un réacteur principal de manière à ne pas interrompre la réaction. Le catalyseur peut s'écouler progressivement et successivement à travers chaque zone de réaction.

Les schémas donnés à titre d'exemples illustrent l'invention.

Dans la figure 1, un naphta lourd est introduit dans l'unité par la conduite 1, traverse par la conduite 2, l'échangeur de chaleur 3 et par la conduite 4 traverse un four 5. A la sortie du four, le naphta lourd, cheminant par la conduite 4 est introduit dans un premier réacteur 6 de reformage renfermant ici un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 6 est soutiré par la conduite 7 et traverse le four 5 avant d'être dirigé dans un deuxième réacteur (8) renfermant également sur la figure un lit fixe de catalyseur. L'effluent de ce deuxième réacteur, par la conduite 9 est envoyé aussi à travers le four 5 puis est introduit dans un troisième réacteur 10, renfermant un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 10, soutiré par la conduite 11, passe à travers l'échangeur 3 et à travers la conduite 12, les refroidissements 13 et 15, les lignes 14 et 16, atteint un ballon séparateur 17 d'où l'on récupère, en fond, un reformat, par la conduite 18.

En tête du ballon séparateur 17, on soutire, par la conduite 21, un gaz essentiellement à base d'hydrogène. Une partie au moins de ce gaz peut être renvoyé (hydrogène de recyclage) par la conduite 22, le compresseur 23 et la conduite 24, vers l'unité de reforming, après avoir été mélangé dans la conduite 2 avec la charge de naphta lourd. Une autre partie au moins de l'hydrogène de la conduite 21 est mélangée après passage par la conduite 25, au moins un étage de compression 26 et la conduite 27, avec la charge de naphta léger introduite dans l'unité par la conduite 28 (une variante consisterait ici à prendre l'hydrogène de la conduite 25 et non pas à la sortie du ballon 17 c'est à dire dans la conduite 21 mais à la sortie du compresseur 23, donc dans la conduite 24 de façon à gagner, dans la conduite 25, le différentiel de pression du compresseur 23). Le mélange de naphta léger et d'hydrogène en provenance de la zone de reforming, traverse, par la ligne 29, l'échangeur 30, chemine par la conduite 31 et est chauffé sur la figure 1 en 32, dans la partie supérieure du four 5, donc par les fumées du four de reforming. Une autre méthode pour chauffer le mélange de la conduite 31 consisterait à contacter ce mélange indirectement avec de la vapeur d'eau produite dans les fumées en vue de procéder à un échange de chaleur. Une autre méthode (voir figure 1A) consisterait à séparer en deux parties l'effluent du dernier réacteur 10 d'hydroreforming; une partie de cet effluent circule comme dans la figure 1 à travers l'échangeur 3 puis vers la ligne 12. Une autre partie apportant (par la conduite 11.a) des calories à un échangeur 32.a dans lequel pénètre le dit mélange de la ligne 31, le dit mélange circulant ensuite par la ligne 33 vers la zone d'hydroisomérisation 34. Ensuite, ce mélange cheminant dans la conduite 33, atteint le réacteur d'hydroisomérisation 34, qui ici renferme un lit fixe de catalyseur (ce pourrait être un lit mobile). L'effluent de la zone d'isomérisation, évacué par la conduite 35, traverse l'échangeur 30, circule par la conduite 36 à travers le refroidissement 37, et par la conduite 38, est introduit dans un ballon séparateur 39. Par la ligne 41, en tête de ce ballon séparateur, on récupère un gaz riche en hydrogène. En fond du ballon séparateur 39, on récupère par la conduite 40, un isomérisat. Il est possible, dans la présente invention, de traiter conventionnellement et séparément le reformat de la conduit 18 et l'isomérisat de la conduite 40 : chacun de ces effluents peut ainsi être envoyé dans une colonne de stabilisation, les différentes fractions issues du reformat d'une part et issues de l'isomérisat d'autre part étant recueillies pour leurs usages habituels en raffinage. Toutefois, dans le cadre de la présente invention, le dispositif mis en oeuvre permet de supprimer la colonne de stabilisation de l'unité d'isomérisation et de traiter l'isomérisat et le reformat dans une seule colonne. Dans ce cas, le reformat soutiré du ballon séparateur 17 par la conduite 18 est envoyé, au moyen de la pompe 19, à travers la conduite 20 puis est mélangé dans la ligne 46 avec au moins une partie du gaz riche en hydrogène soutiré par la conduite 41 du ballon séparateur 39, ce gaz ayant, au préalable, traversé le compresseur 42, les conduites 43 et 45 et le refroidisseur 44. Ce mélange reformat-gaz est envoyé dans le ballon séparateur 47 d'où l'on récupère en tête un gaz à teneur élevée en hydrogène (conduite 48) et en fond de ballon un reformat (conduite 49) qui est mélangé avec l'isomérisat de la conduite 40, le mélange obtenu étant envoyé par la conduite 50 dans la colonne de stabilisation 52. En fond de colonne, par la conduite 52, on récupère un mélange d'isomérisat et de reformat d'excellente qualité. En tête de colonne, on récupère par la conduite 53 des gaz légers, refroidis en 54, et traités dans le ballon séparateur 56. On recueille ainsi quelques vapeur légères dans la conduite 57 et des distillats légers dans les conduites 58 et 60, une partie de ces distillats sont recyclés par la conduite 59 en tête de la colonne de stabilisation 51. Il peut être avantageux de disposer sur la conduite 27

un pot de garde de chlore, non représenté sur la figure 1.

La figure 2 illustre une variante de l'invention. Ici, le reformat est également mélangé avec l'effluent d'isomérisation mais cet effluent ne traverse pas le ballon séparateur 39 de la figure 1. Ici ce ballon est supprimé. Un naphta lourd est introduit dans l'unité par la conduite 1, traverse par la conduite 2, l'échangeur de chaleur 3 et par la conduite 4 traverse un four 5. A la sortie du four, le naphta lourd, cheminant par la conduite 4 est introduit dans un premier réacteur 6 de reformage renfermant ici un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 6 est soutiré par la conduite 7 et traverse le four 5 avant d'être dirigé dans un deuxième réacteur 8 renfermant également sur la figure un lit fixe de catalyseur. L'effluent de ce deuxième réacteur, par la conduite 9 est envoyé aussi à travers le four 5 puis est introduit dans un troisième réacteur 10, renfermant un lit fixe de catalyseur. L'effluent du réacteur 10, soutiré par la conduite 11, passe à travers l'échangeur 3 et à travers la conduite 12, les refroidissements 13 et 15, les lignes 14 et 16, atteint un ballon séparateur 17 d'où l'on récupère, en fond, un reformat, par la conduite 18.

En tête du ballon séparateur 17, on soutire, par la conduite 21, un gaz essentiellement à base d'hydrogène. Une partie au moins de ce gaz peut éventuellement (hydrogène de recyclage) être renvoyé par la conduite 22, le compresseur 23 et la conduite 24, vers l'unité de reforming, après avoir été mélangé dans la conduite 2 avec la charge de naphta lourd. Une autre partie au moins de l'hydrogène de la conduite 21 est mélangée après passage par la conduite 25, au moins un compresseur 26 et la conduite 27 (conduite sur laquelle est éventuellement disposé un pot de garde de chlore), avec la charge de naphta léger introduite dans l'unité par la conduite 28. A noter que comme expliqué à propos de la figure 1, le contenu de la conduite 25 peut provenir de la conduite 24 donc être passé par le compresseur 23. Le mélange de naphta léger et l'hydrogène en provenance de la zone de reforming, traverse, par la ligne 29, l'échangeur 30, chemine par la conduite 31 et est chauffé en 32, dans la partie supérieure du four 5, donc par les fumées du four de reforming. Mais, comme pour la figure 1, on peut procéder à un chauffage indirect par production de vapeur d'eau et échange ou encore (comme indiqué sur la figure 1A) procéder à un chauffage par une partie au moins de l'effluent du dernier réacteur de reformage.

Ensuite, ce mélange cheminant dans la conduite 33, atteint le réacteur d'hydroisomérisation 34, qui ici renferme un lit fixe de catalyseur (ce pourrait être un lit mobile). L'effluent de la zone d'isomérisation, évacué par la conduite 35, traverse l'échangeur 30, circule par la conduite 36 à travers le refroidissement 37, et par la conduite 38, est introduit dans un ballon séparateur 40, puis est mélangé, (après avoir circulé dans la conduite 36, la zone de refroidissement 37 et la ligne 38) dans la conduite 39 avec le reformat soutiré du ballon séparateur 17 par la conduite 18 et envoyé au moyen de la pompe 19 dans la conduite 20. Par la ligne 41, en tête de ce ballon séparateur 40, on récupère un gaz riche en hydrogène. En fond du ballon séparateur 40, on récupère par la conduite 42, un mélange d'isomérisat et de reformat. Le mélange obtenu est envoyé dans la colonne de stabilisation 43. En fond de colonne, par la conduite 44, on récupère un mélange d'isomérisat et de reformat d'excellente qualité. En tête de colonne, on récupère par la conduite 45 des gaz légers, refroidis en 46, et traités dans le ballon séparateur 48. On recueille ainsi quelques hydrocarbures légers en phase vapeur dans la conduite 49 et des distillats légers en phase liquide dans les conduites 50 et 52; une partie de ces distillats sont recyclés par la conduite 51 en tête de la colonne de stabilisation 43.

Exemple :

A titre d'exemple, on a utilisé dans la conduite 1, une charge de naphtha lourd de 21 500 BPSD (environ 140m³/heure) dont la composition est la suivante :

P/N/A (vol %)

67.5/18.8/13.7

5

- Distillation ASTM (% volume), °C

	IBP	85
	10	98
10	30	105
	50	114
	70	127
	90	147
15	95	158
	100	185

- Impuretés :

20	Azote	1 ppm max
	Chlore	1 ppm max
	Eau	1 ppm max
	Soufre	1 ppm max
25	Métaux	
	AS	5 ppb max
	Pb	5 ppb max
	Cu	5 ppb max
30	Fe	5 ppb max
	ni	5 ppb max

Dans la conduite 28 on a utilisé une charge de naphtha léger de 6 800 BPSD (environ 45m³/heure) dont la composition est la suivante : (% en poids) :

35	Iso-C4	0.15
	N-C4	0.85
	Iso-C5	16.0
	N-C5	29.2
40	Cyclo-C5	2.9
	2-Methyl-C5	23.2
	N-C6	19.9
	Methyl-Cyclo-C5	3.5
45	Cyclo-C6	1.2
	Benzene	2.5
	C7 ⁺	0.6
50		<u>100.0</u>

Dans le cas de la Figure 1, on récupère dans la conduite 48 un gaz riche en hydrogène de composition suivante :

55

60

65

- Composition (% vol)

H2	93.6	
C1	.9	5
C2	2.2	
C3	1.2	
iC4	.5	
nC4	.3	10
iC5	.6	
nC5	.3	
C6+	.4	
	100.0	15

- Poids moléculaire

4.75

- Débit

36 150 Nm³/h

20

Dans le cas de la Figure 2, on récupère dans la conduite 41 un gaz riche en hydrogène de composition suivante :

25

- Composition (% vol)

H2	92.7	
C1	.9	30
C2	2.2	
C3	1.3	
iC4	.6	
nC4	.3	35
iC5	1.0	
nC5	.4	
C6+	.6	
	100.0	40

- Poids moléculaire

5.35

- Débit

36 500 Nm³/h

45

Le produit, mélange d'isomérisat et de reformat de 25 175 BPSD (environ 166m³/heure) est récupéré dans la conduite 52 dans le cas de la Figure 1, (44 dans le cas de la Figure 2).

50

Il a les caractéristiques suivantes:

55

60

65

- Propriété

5 d_{15}^4 .767

ASTM (vol %)

10	PI	40
	10	53
	30	75
	50	95
	70	120
15	90	150
	PF	200
	NOR clair	95

20

Les conditions opératoires étaient les suivantes:

25		T °C	P (bar)	VVH
	Reforming	480	6	1.5
30	Isomérisation	250	25	2

Revendications

35

1. Procédé combiné d'hydroreformatage d'un naphta lourd et d'hydroisomérisation d'un naphta léger dans lequel une première charge constituée en majeure partie d'un naphta lourd est envoyée à travers au moins une zone de chauffage vers au moins deux zones d'hydroreformatage catalytique disposées en série, l'effluent de chaque zone d'hydroreformatage, sauf l'effluent de la dernière zone de reformatage traversée par la dite première charge, circulant également à travers au moins une zone de chauffage, l'effluent de la dernière zone de reformatage étant soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un reformat et d'autre part un gaz renfermant notamment de l'hydrogène, une partie au moins de cet hydrogène étant mélangée avec une deuxième charge constituée en majeure partie d'un naphta léger, le mélange ainsi obtenu étant préchauffé puis introduit dans une zone d'hydroisomérisation catalytique, procédé dans lequel, en outre, le catalyseur utilisé dans la zone d'hydroisomérisation renferme au moins une zéolite, le procédé d'hydroisomérisation étant effectué en l'absence d'injection d'un halogène ou d'un composé halogène dans la zone d'hydroisomérisation.

2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel le reformat et l'effluent de la zone d'isomérisation sont recueillis ensemble et sont soumis à un fractionnement dans une même colonne de stabilisation en vue d'obtenir un mélange amélioré d'un isomérisat et d'un reformat (figure 2).

3) Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'effluent d'hydroisomérisation est soumis à au moins un fractionnement en vue d'obtenir d'une part un second courant d'un gaz renfermant notamment de l'hydrogène et d'autre part un isomérisat, et dans lequel le second courant d'un gaz renfermant de l'hydrogène, est d'abord traité avec une partie au moins du dit reformat, puis le reformat est mélangé avec une partie au moins de l'isomérisat, l'ensemble reformat-isomérisat ainsi obtenu étant soumis à un fractionnement dans une même colonne de stabilisation en vue d'obtenir un mélange amélioré d'un isomérisat et d'un reformat (figure 1).

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur utilisé dans la zone d'hydroisomérisation renferme au moins un mélange d'une mordénite et d'une matrice.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur renferme en outre au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel, dans la zone d'hydroisomérisation, on utilise un catalyseur à base d'une mordénite à larges pores, adsorbant des molécules de diamètre cinétique supérieur à environ $6,6 \times 10^{-10}$ m, ayant un rapport atomique Si/Al compris entre environ 5 et 50, une teneur en sodium inférieure à 0,2 % en poids, par rapport à la totalité de la zéolite sèche, un volume

de maille V, de la maille élémentaire, compris entre 2,78 et 2,73 nm³, une capacité d'adsorption de benzène supérieure à 5 % poids par rapport au poids de zéolite sèche, la zéolite se présentant, en majeure partie, sous forme d'aiguilles.

7) Procédé selon la revendication 6 dans lequel on utilise un catalyseur à base d'une mordénite à larges pores, adsorbant des molécules de diamètre cinétique supérieur à environ $6,6 \times 10^{-10}$ m, un rapport atomique Si/Al compris entre 5,5 et 30, une teneur en sodium inférieure à 0,1 % en poids par rapport à la totalité de zéolite sèche, un volume de la maille élémentaire compris entre 2,77 et 2,74 nm³, une capacité d'adsorption de benzène supérieure à 8 % par rapport au poids de zéolite sèche, la zéolite se présentant en majeure partie sous forme d'aiguilles de longueur moyenne 5×10^{-6} m dont les faces, en majeure partie hexagonales, ont une longueur d'environ 1×10^{-6} m et une hauteur d'environ $0,3 \times 10^{-6}$ m.

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel une autre partie de l'hydrogène obtenu à l'issue du fractionnement du reformat est recyclée vers les zones d'hydroreformage.

9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le naphta léger et les effluents de chaque zone de reformage (sauf l'effluent de la dernière zone de reformage) sont chauffés dans une même zone de chauffage.

10) Procédé selon la revendication 9 dans lequel le mélange du naphta léger et de la dite partie de l'hydrogène obtenu après fractionnement du reformat, est préchauffé directement à travers les fumées de la zone de chauffage.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

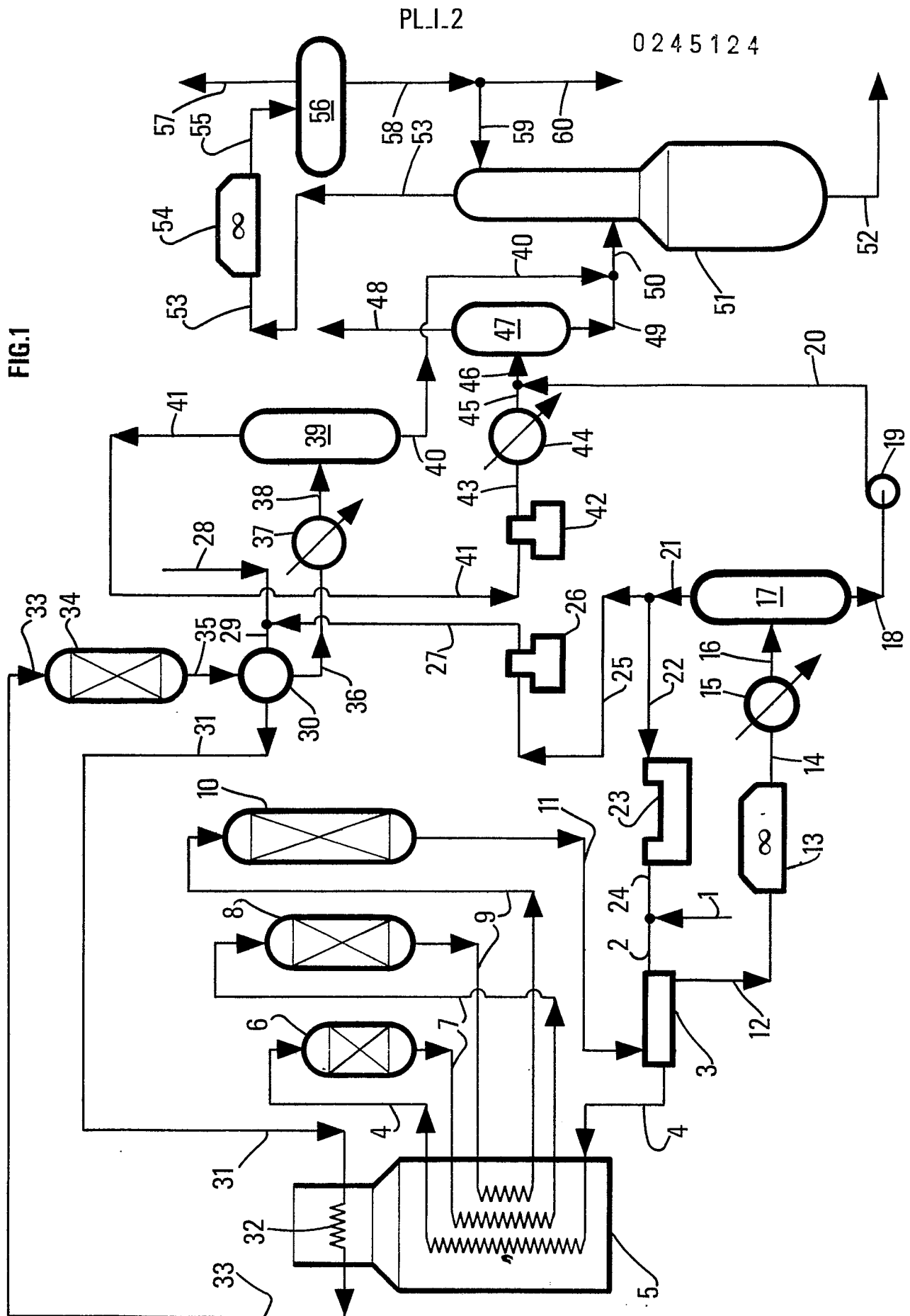


FIG.1A

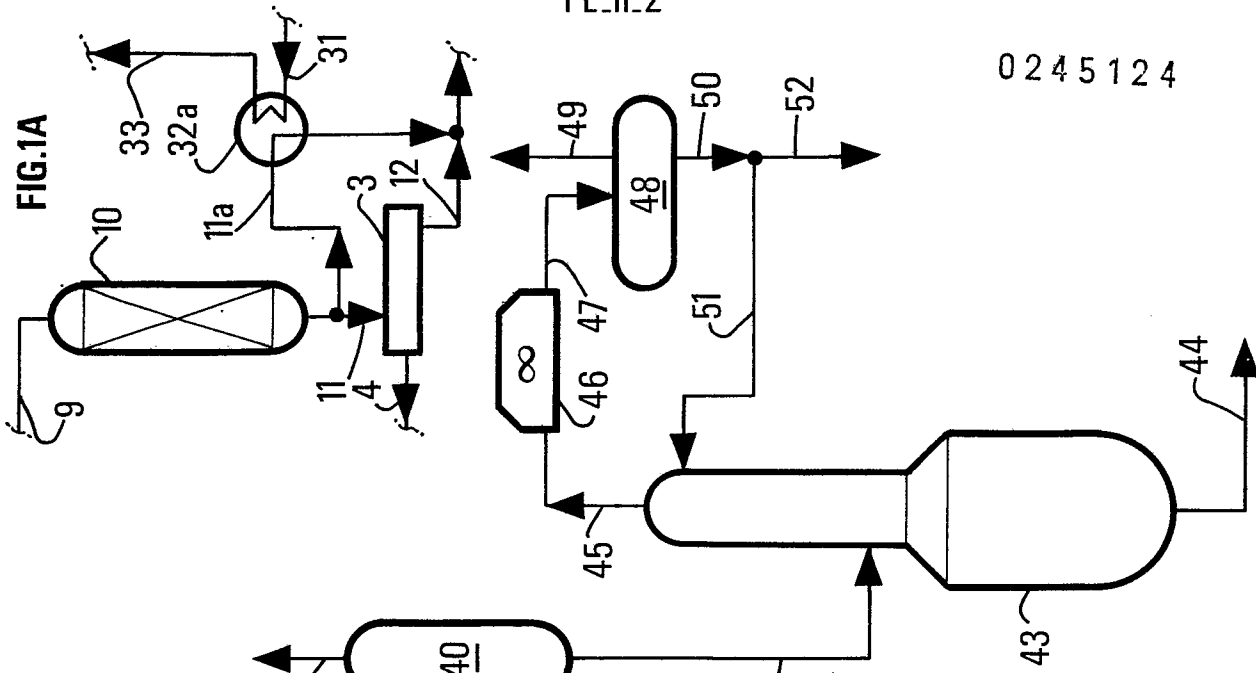
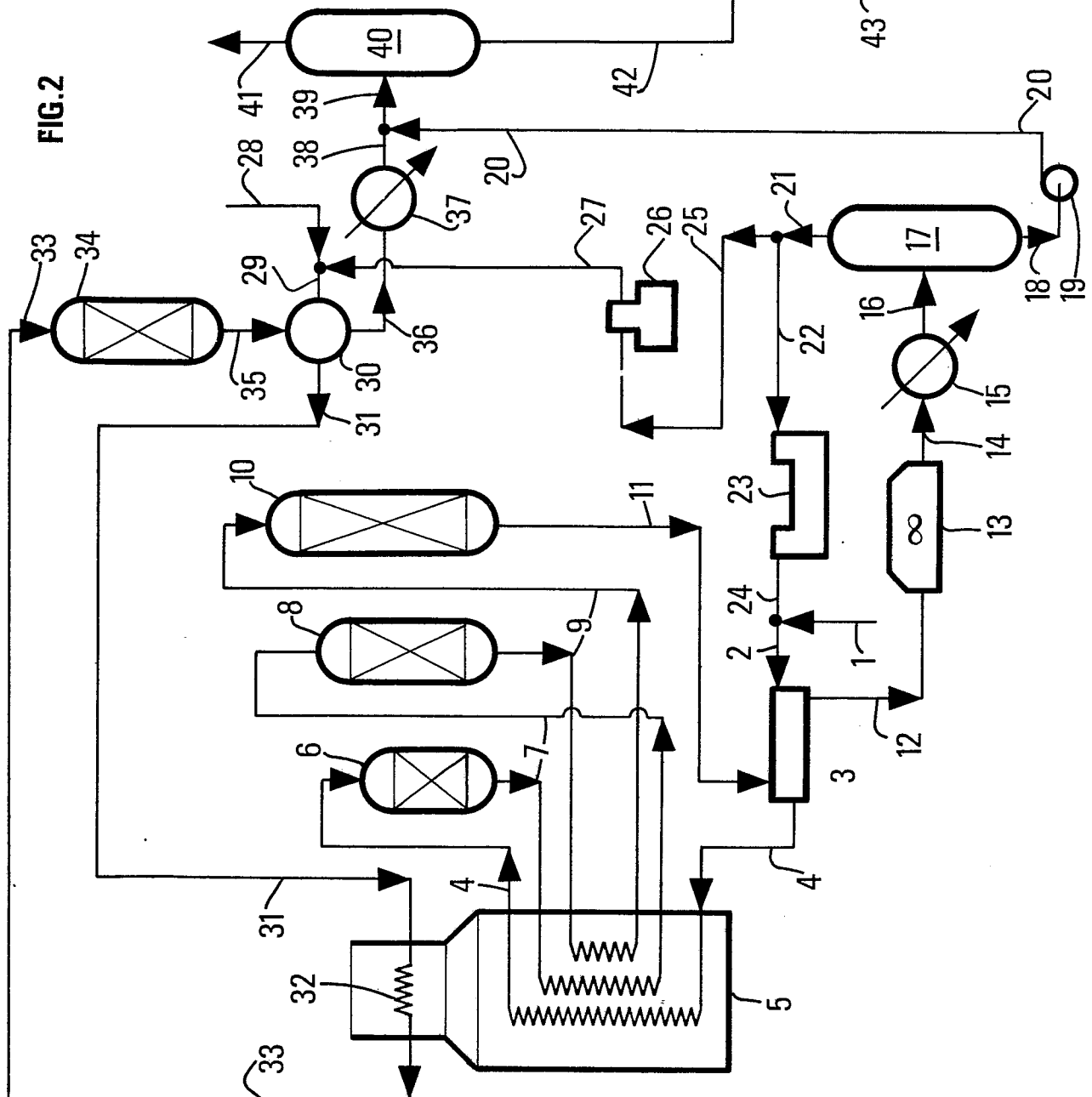


FIG.2





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	US-A-2 946 736 (MUFFAT et al.) * Revendications 1,2,3,5,6,7; figures 1,2; colonne 8, lignes 41-46; colonne 9, lignes 8-75 *	1,2,8	C 10 G 59/06 C 10 G 45/64 C 10 G 69/14
A	--- US-A-3 785 955 (DAVIS) * Revendications 1,3,4; colonne 5, lignes 38-48,63-71; colonne 4, lignes 72-74 *	1,4,5	
A	--- FR-A-2 248 314 (IFP) * Revendications 1,2,6-10; exemples; tableau 1 *	6,7	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 10 G
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-08-1987	Examineur DE HERDT O.C.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			