



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



(11) Numéro de publication:

**0 448 439 B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **26.07.95** (51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C10G 5/04, C10G 35/00**

(21) Numéro de dépôt: **91400637.4**

(22) Date de dépôt: **07.03.91**

(54) **Procédé de fractionnement d'un mélange gazeux renfermant de l'hydrogène, des hydrocarbures aliphatiques légers et des hydrocarbures aromatiques légers.**

(30) Priorité: **20.03.90 FR 9003652**

(43) Date de publication de la demande:  
**25.09.91 Bulletin 91/39**

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**26.07.95 Bulletin 95/30**

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

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 002 171**  
**EP-A- 0 061 259**  
**EP-A- 0 340 465**  
**FR-A- 2 265 673**  
**FR-A- 2 506 744**

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

(72) Inventeur: **Minkkinen, Ari**  
**6 Leh Paulownias**  
**F-78860 Saint Nom La Breteche (FR)**  
Inventeur: **Mouratoff, Serge**  
**36 ter avenue Général Leclerc**  
**F-92340 Bourg La Reine (FR)**  
Inventeur: **Mank, Larry**  
**207, rue de Piquenard**  
**F-78630 Orgeval (FR)**

**EP 0 448 439 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 est relative à un procédé de fractionnement d'un mélange gazeux renfermant de l'hydrogène, des hydrocarbures aliphatiques légers et des hydrocarbures aromatiques légers.

L'invention vise, plus particulièrement, à recueillir séparément (1) de l'hydrogène de pureté élevée, et ne renferment notamment que des traces d'hydrocarbures aromatiques, (2), des hydrocarbures aliphatiques C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>, notamment C<sub>3</sub> ou C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>, qui peuvent être recyclés, au moins en partie, à un procédé de conversion d'hydrocarbures, par exemple un procédé de déhydrocyclodimérisation, et (3) des hydrocarbures aromatiques légers seuls ou en mélange (BTX).

On connaît divers procédés dans lesquels l'effluent est un mélange d'hydrogène, d'hydrocarbures aliphatiques légers, notamment de C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, et d'hydrocarbures aromatiques légers, notamment du benzène, du toluène et/ou du xylène ou leurs mélanges (BTX). Parmi ces procédés on peut citer le réformage catalytique, l'aromatisation, la déshydrogénération, la déhydrocyclisation, le craquage à la vapeur et la déhydrocyclodimérisation. Notamment, dans ce dernier procédé, on convertit des paraffines ou oléfines légères, par exemple C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, en hydrocarbures aromatiques légers au contact de catalyseurs zéolithiques.

La conversion d'hydrocarbures aliphatiques en hydrocarbures aromatiques est décrite, par exemple dans US 4133743, 4210519, 4233268 et US 4172027.

L'aromatisation des hydrocarbures aliphatiques en hydrocarbures aromatiques est décrite, par exemple dans les brevets français 2634139 et 2634140,

A la suite de ces procédés, et de manière conventionnelle, l'hydrogène est séparé dans un séparateur haute pression et les hydrocarbures sont séparés dans un train de colonnes de distillation.

On a aussi proposé l'emploi de membranes perm-sélectives pour séparer l'hydrogène des hydrocarbures, par exemple dans US 4180388, 4398926 et 4654047. L'emploi d'une membrane perm-sélective et de colonnes de fractionnement est décrit dans US 45488619. Dans ce dernier brevet, l'effluent d'une unité de déhydrocyclodimérisation est d'abord fractionné sommairement ; la fraction liquide est distillée pour recueillir les BTX et la fraction gazeuse est comprimée puis lavée par des hydrocarbones aromatiques ou par des hydrocarbures paraffiniques C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub> d'origine externe.

La présente invention concerne un procédé de fractionnement d'un mélange gazeux renfermant de l'hydrogène, des hydrocarbures aliphatiques légers

et des hydrocarbures aromatiques, économie en énergie, en particulier dans lequel des besoins en énergie pour le fractionnement des produits sont réduits ; et également un procédé dans lequel l'hydrogène obtenu est sensiblement libre d'hydrocarbures aromatiques ; un procédé aussi qui permet d'utiliser des membranes sensibles aux hydrocarbures aromatiques, en raison de la quasi-absence de ceux-ci dans le gaz soumis à perméation. Dans le procédé de l'invention, la cristallisation indésirable d'hydrocarbures aromatiques est évitée.

Dans le procédé de l'invention, un mélange gazeux et par exemple, l'effluent gazeux d'un réacteur de conversion d'hydrocarbures, qui renferme de l'hydrogène, des hydrocarbures aliphatiques légers et des hydrocarbures aromatiques légers est d'abord refroidi à une température permettant la condensation d'une partie des hydrocarbures. On sépare une première fraction gazeuse non condensée relativement pauvre en aromatiques et une première fraction liquide relativement pauvre en aromatiques et une première fraction liquide relativement riches en aromatiques.

On comprime la première fraction gazeuse et on la refroidit, de manière à condenser au moins une seconde fraction liquide, et on sépare la seconde fraction liquide d'une seconde fraction gazeuse non condensée. On met en contact la seconde fraction gazeuse avec une phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques, définie plus loin, dans une zone de contact, dans des conditions assurant à la fois la vaporisation d'au moins une fraction, par exemple au moins 50 % (de préférence 60-95%), de la phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques, et la condensation d'au moins une partie des hydrocarbures aromatiques de la seconde fraction gazeuse, ladite condensation étant provoquée, au moins en partie par le refroidissement dû à la vaporisation des hydrocarbures aliphatiques, et on sépare une troisième fraction gazeuse d'une troisième fraction liquide comprenant des hydrocarbures aliphatiques et des hydrocarbures aromatiques. La seconde et la troisième fractions liquides peuvent aussi être soutirées en mélange.

On traite la troisième fraction gazeuse pour l'amener au-dessus du point de rosée, on la fait circuler au contact d'un moins une membrane perméable à l'hydrogène et on recueille une fraction gazeuse enrichie en hydrogène et une quatrième fraction gazeuse appauvrie en hydrogène. On refroidit la quatrième fraction gazeuse de manière à la condenser partiellement et on recueille une cinquième fraction gazeuse, riche en méthane, qui peut constituer un "fuel-gas" (gaz combustible), et une quatrième fraction liquide renfermant au moins un hydrocarbure de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub>.

On soumet les première, seconde, troisième et quatrième fractions liquides à une distillation, ensemble ou séparément, en une ou plusieurs colonnes, et on recueille en tête au moins une sixième fraction gazeuse renfermant au moins un hydrocarbure C3 ou C5 et en queue au moins une cinquième fraction liquide qui constitue une fraction d'hydrocarbures aromatiques recherchée. Au moins une partie des hydrocarbures de la sixième fraction gazeuse sont condensés et envoyés à la zone de contact pour constituer au moins une partie de la phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques.

De préférence une autre partie de la sixième fraction gazeuse est envoyée au réacteur de conversion d'hydrocarbures, comme courant de recyclage, au moins lorsque un ou plusieurs des hydrocarbures de C3 à C5 constituent un réactif pour ladite conversion.

Le réacteur de conversion d'hydrocarbures peut être, par exemple, un réacteur d'aromatisation d'hydrocarbures légers C2-C5, particulièrement C3 et/ou C4, utilisant une zéolithe comme catalyseur, notamment une zéolithe décrite dans le brevet français 2634139 ou 2634140.

La pression en sortie de réacteur est, par exemple de 1,5 à 10 bars, couramment 2-5 bars. Si la température est élevée, on abaisse celle-ci vers 10-60 °C, de préférence 30-50 °C, de manière à condenser une partie de l'effluent gazeux du réacteur et à recueillir au moins une partie des hydrocarbures aromatiques. Si on le désire, on peut modifier la pression pour favoriser la condensation des hydrocarbures aromatiques.

La première fraction gazeuse est ensuite comprimée jusqu'à, par exemple, 15-40 bars, de préférence 20-30 bars, et refroidie, pour amener sa température vers 0-50 °C, de préférence 25-35 °C, et condenser au moins une seconde fraction liquide, renfermant des aromatiques. On sépare cette fraction liquide de la seconde fraction gazeuse sous la pression précitée. Au lieu d'un seul étage de compression suivi de refroidissement et de fractionnement, on peut utiliser plusieurs étages de compression, suivis chacun d'une condensation partielle et d'un fractionnement.

La mise en contact de la seconde fraction gazeuse avec la phase liquide recyclée d'hydrocarbures aliphatiques renfermant au moins un hydrocarbure C3 à C5, de préférence C4-C5, constitue un point essentiel de l'invention. La vaporisation d'au moins 50 % des hydrocarbures C3 à C5 de cette phase liquide provoque un refroidissement de la seconde fraction gazeuse et la condensation d'au moins une partie des hydrocarbures aromatiques résiduels. La température est, par exemple, entre - 10 et + 40 °C, de préférence entre 5 et 35 °C. En tête la température est entre - 10 et + 30 °C, de préférence par exemple entre 0 et 20 °C.

En fond elle est par exemple de 5 à 40 °C, de préférence de 10 à 25 °C ; la pression pouvant être sensiblement celle de la seconde fraction gazeuse (après compression de la première fraction gazeuse) c'est-à-dire, 15-40 bars, de préférence 20-30 bars. Exprimée en poids, la quantité de phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques peut représenter, par exemple, 5 à 35 % de préférence 10 à 25 % de la quantité de seconde fraction gazeuse,

mais l'invention n'est pas limitée à des proportions particulières.

Dans certains cas, notamment quand la seconde fraction gazeuse est très riche en C3-C4, il peut être avantageux que la phase liquide recyclée d'hydrocarbures aliphatiques renferme également une certaine proportion d'hydrocarbures non-aromatiques C6, C7 et/ou C8.

Le courant gazeux résultant est alors amené au-dessus de son point de rosée, par exemple par chauffage ou par dilution avec un gaz sec, mais de préférence par compression supplémentaire assurant une surchauffe (un incrément de 2 à 7 bars est généralement suffisant). Il est ensuite mis au contact d'au moins une membrane de perméation selective, en un ou plusieurs étages. La surchauffe est de préférence telle qu'aucune condensation ne se produit lors du soutirage d'hydrogène dans la membrane.

Pour la perméation, on peut se référer à l'un des brevets précités, et on opérera de préférence en plusieurs étages avec recompression du gaz entre les étages. La membrane de perméation peut être une membrane du commerce ou de l'art antérieur et ne sera donc pas décrite en détail. Les conditions opératoires dépendent de la membrane, par exemple vers 80-150 °C sous 20-40 bars avec les membranes usuelles. A la sortie de l'étage de perméation la fraction de gaz appauvrie en hydrogène et qui renferme usuellement des hydrocarbures C1-C5 est soumise à refroidissement pour condenser une phase liquide renfermant des hydrocarbures C3-C5. Le refroidissement peut utiliser, pour partie, des courants relativement froids du procédé, par exemple le courant de la cinquième fraction gazeuse, et, pour partie, des courants de gaz liquéfié, par exemple un courant de propane ou éthane liquide.

La distillation des fractions liquides (première, seconde, troisième et quatrième) peut être réalisée séparément ou après mélange de 2 ou plus fractions. On peut aussi ne pas distiller directement la seconde fraction liquide et la renvoyer à la première zone de fractionnement pour être fractionnée à nouveau en mélange avec l'effluent du réacteur.

Selon une première forme de réalisation, on peut distiller un mélange de la première fraction liquide et de la seconde fraction liquide ; les troisième et quatrième fractions liquides sont alors

distillés séparément. On peut aussi distiller ensemble les première, seconde, troisième et quatrième fractions liquides. D'autres combinaisons de fractions peuvent aussi être utilisées.

Selon un mode préféré de réalisation, à la sortie de la zone de contact, la troisième fraction gazeuse est comprimée avant passage dans la zone de perméation. Le compresseur peut alors être en ligne avec les compresseurs des étages précédents. Un avantage important de cette compression et de son effet thermique est de placer le mélange gazeux au-dessus du point de rosée des hydrocarbures privés de l'hydrogène.

Selon une autre forme de réalisation, le compresseur pour la troisième fraction gazeuse reçoit l'énergie, de préférence l'énergie mécanique, produite par un détendeur placé sur le circuit de la cinquième fraction gazeuse. Dans ce cas on utilise de préférence respectivement un turbocompresseur et un turbodétendeur. Selon une variante, il n'y a pas d'étage de compression pour la troisième fraction gazeuse mais un simple chauffage et le turbodétendeur transmet son énergie à un ou plusieurs étages compresseurs de la première fraction gazeuse.

Selon une autre forme de réalisation la sixième fraction gazeuse est soumise à une condensation partielle : une partie au moins du condensat riche en butanes et pentanes, est utilisée comme liquide de mise en contact avec la seconde fraction gazeuse, le reste est renvoyé comme reflux à la colonne où l'on a séparé ladite sixième fraction gazeuse de ladite cinquième fraction liquide ; la partie non-condensée, constituant une septième fraction gazeuse riche en propane, peut être renvoyée au réacteur de déhydrocyclodimérisation.

La figure illustre un mode non limitatif de mise en oeuvre de l'invention.

L'effluent gazeux (1) d'une unité d'aromatisation de paraffines C<sub>3</sub> - C<sub>9</sub> disponible sous 1,5 - 5 bars est refroidi vers 30 - 40 °C dans l'échangeur (2). Il reçoit facultativement le courant (3). Dans l'échangeur (2), une partie de la phase gazeuse est condensée et l'on sépare dans le ballon (4) une phase liquide (5) et une phase gazeuse (6). Celle-ci subit une ou plusieurs étapes de compression (7) suivies de refroidissement (8). Les liquides recueillis peuvent être envoyés par la ligne (9) à la distillation ou par la ligne (3) à l'entrée de l'installation. Du ballon (10) sort un courant gazeux (11) qu'on contacte dans le ballon (12) avec un courant liquide C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> de la ligne (13).

La phase gazeuse (14) subit une compression avec surchauffe dans le compresseur (15) puis passe dans l'unité de perméation (16).

De l'hydrogène purifié sort par la ligne (17). Le gaz résiduel (38) subit un refroidissement, par exemple par de l'eau froide (18), par un courant de

gaz froid (19-21) et par du propane liquide (20) à basse température, par exemple - 30 à - 40 °C. Une liquéfaction partielle se produit et l'on recueille en tête de la colonne (23) un gaz riche en méthane, par la ligne (21) et un courant liquide (22) au bas de la colonne (23). Dans le cas considéré, le courant liquide (24) soutiré du contacteur (12) est aussi envoyé à la colonne (23), mais de préférence en un point plus bas que celui d'admission du courant provenant de l'unité de perméation. Le liquide (22) est refractionné dans la colonne (25) qui, dans l'exemple considéré, reçoit aussi le liquide de la ligne (5). Ce dernier est de préférence introduit en un point relativement bas de la colonne (25), plus bas que le niveau d'introduction du liquide (22). Un mélange riche en hydrocarbures aromatiques est recueilli par la ligne (26). En tête les vapeurs (27), riches en hydrocarbures (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) sont refroidies et partiellement condensées (28). Dans le séparateur (29) on recueille une phase liquide, par exemple C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ou C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, qui est renvoyée en partie au contacteur (12) par la ligne (13). On peut aussi en recycler une partie au réacteur d'aromatisation par la ligne (30). On peut assurer un reflux par la ligne (31). S'il reste une phase gazeuse (32), elle peut être renvoyée au réacteur de déhydrocyclodimérisation.

Selon une variante, le séparateur (10) n'est pas utilisé et le courant qui a traversé le refroidisseur (8) est envoyé directement au bas du contacteur (12). Dans ce cas, la seconde et le troisième fractions liquides sortent en mélange par la ligne (24). Les lignes (9) et (3) ne sont alors pas utilisées.

Selon une autre variante, la chaleur dégagée par la compression dans un étage de compression (7) est utilisée pour chauffer le rebouilleur d'une colonne de distillation (23), le gaz sortant (33) du compresseur (7) traverse alors un échangeur dans le rebouilleur (32) de cette colonne puis est envoyé (34) au ballon (10) ou au contacteur (12). Le refroidisseur (8) peut alors être supprimé (35,36,37) sont des vannes de détente.

A titre d'exemple, on traite 7724 parties (pds)/heure d'une charge renfermant (en poids) 2,4 % d'hydrogène, 11,3 % de C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, 18,8 % de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, 17,5 % de C<sub>6</sub> + aliphatic et % 50,0 de BTX. Après séparation dans (4), compression dans (7) jusqu'à 22 bars et refroidissement à 35 °C dans (8), la colonne (12) reçoit directement (le séparateur 10 n'est pas utilisé) 2922 parties (pds)/heure d'un courant 6,3 % pds de BTX. Par la ligne (13), on envoie 628 parties (pds)/h de coupe C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>. La température est de 17 °C en tête et 34 °C en fond. Le courant de tête ne renferme que 0,4 % pds de BTX, la concentration de BTX dans le courant de fond étant de 26 % pds. Environ 30 % des C<sub>3</sub>C<sub>4</sub> sortent en fond et 70 % en tête. Après surcompression de 5 bars (P totale = 27 bars), qui

augmente le degré de surchauffe du mélange gazeux de 15 °C, on enlève plus de 90 % de l'hydrogène au contact des membranes. Après distillation des courants (5,24,38), on établit le bilan : on a recueilli 198 parties (pds)/h d'hydrogène d'une pureté de 90 %, 603 parties (pds)/h de gaz combustible, 2146 parties (pds)/h de coupe C3-C4 (dont 629 parties (pds)/h sont recyclées) et 5406 parties (pds)/h de coupe riche en BTX. Le taux de récupération des C3-C4 est supérieur à 90 %.

## Revendications

1. Procédé de fractionnement d'un mélange gazeux renfermant de l'hydrogène, des hydrocarbures aliphatiques légers et des hydrocarbures aromatiques légers, caractérisé en ce que
  - (a) on refroidit ce mélange pour condenser une partie des hydrocarbures, et on sépare une première fraction gazeuse non condensée, appauvrie en aromatiques et une première fraction liquide condensée, enrichie en aromatiques,
  - (b) on élève la pression de la première fraction gazeuse puis on refroidit cette fraction de manière à former une seconde fraction liquide et une seconde fraction gazeuse non-condensée, et on sépare ces fractions,
  - (c) on met en contact la seconde fraction gazeuse avec une phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques, renfermant au moins un hydrocarbure ayant de 3 à 5 atomes de carbone, dans une zone de contact, dans des conditions assurant à la fois la vaporisation d'au moins une fraction des C3 - C5 de la phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques et la condensation d'au moins une partie des hydrocarbures aromatiques de la seconde fraction gazeuse, et on sépare une troisième fraction gazeuse d'une troisième fraction liquide,
  - (d) On traite la troisième fraction gazeuse pour l'amener au-dessus de son point de rosée et on la fait circuler au contact d'au moins une membrane perméable à l'hydrogène, et on recueille une fraction gazeuse enrichie en hydrogène et une quatrième fraction gazeuse appauvrie en hydrogène,
  - (e) on refroidit la quatrième fraction gazeuse de manière à la condenser en partie et on recueille une cinquième fraction gazeuse, enrichie en méthane, et une quatrième fraction liquide renfermant au moins un hydrocarbure ayant 3 à 5 atomes de carbone,
  - (f) on distille, ensemble ou séparément, les premières, seconde, troisième, quatrième fractions liquides et on recueille au moins une sixième fraction gazeuse, renfermant au

- 5 moins un hydrocarbure C3 à C5, et au moins une cinquième fraction liquide contenant des hydrocarbures aromatiques, et
- 10 g) on condense au moins une partie des hydrocarbures de la sixième fraction gazeuse et on les envoie à la zone de contact de l'étape (c) pour constituer au moins une partie de la phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange à fractionner est le produit d'un réacteur de conversion d'hydrocarbures aliphatiques, et on envoie une partie de la sixième fraction gazeuse audit réacteur comme réactif.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée à 10-60 °C sous 1,5 -10 bars, la séparation de l'étape (b) est réalisée à 0-50 °C sous 15-40 bars et l'étape (c) est réalisée à - 10 °C jusqu'à + 40 °C sous 15 -40 bars.
- 25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée à 30-50 °C sous 1,5 - 10 bars, la séparation de l'étape (b) est réalisée à 25-35 °C sous 20-30 bars, l'étape (c) est réalisée à 5-35 °C sous 20 -30 bars et l'étape (d) est réalisée à 50-150 °C sous 20-40 bars.
- 30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'élévation de température de l'étape (d) est obtenue par compression de la troisième fraction gazeuse.
- 35 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on mélange les seconde et troisième fractions liquides et en ce qu'on les distille en mélange.
- 40 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la troisième fraction gazeuse est comprimée par des moyens mécaniques de compression avant mise en contact avec la membrane, en ce que la cinquième fraction gazeuse est détendue dans des moyens mécaniques de détente et en ce que au moins une partie de l'énergie mécanique produite par la détente est transmise aux moyens de compression de la troisième fraction gazeuse.
- 45 55 8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la sixième fraction gazeuse est soumise à une condensation partielle, en ce qu'une partie au moins du condensat est mise

en contact avec la seconde fraction gazeuse et en ce que au moins une partie de la fraction non-condensée est envoyée au réacteur de conversion d'hydrocarbures.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le refroidissement de l'étape (b) est réalisé en faisant circuler la première fraction gazeuse comprimée au contact de l'une au moins des fractions liquides dans la distillation de l'étape (f).

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans l'étape (c), on vaporise 60 à 95 % des hydrocarbures aliphatiques de la phase liquide d'hydrocarbures aliphatiques.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la phase liquide recyclée d'hydrocarbures aliphatiques renferme également au moins un hydrocarbure non-aromatique de C<sub>6</sub> à C<sub>8</sub>.

### Claims

1. Process for the fractionation of a gaseous mixture containing hydrogen, light aliphatic hydrocarbons and light aromatic hydrocarbons, characterized in that  
 a) said mixture is cooled to condense part of the hydrocarbons and a first non-condensed, aromatics-depleted gaseous fraction and a first condensed aromatics-enriched liquid fraction are separated,  
 b) the pressure of the first gaseous fraction is raised and then said fraction is cooled so as to form a second liquid fraction and a second non-condensed gaseous fraction and these fractions are separated,  
 c) the second gaseous fraction is contacted with an aliphatic hydrocarbon liquid phase containing at least one hydrocarbon having 3 to 5 carbon atoms, in a contact zone, under conditions ensuring both the vaporization of at least one C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> fraction of the aliphatic hydrocarbon liquid phase and the condensation of at least part of the aromatic hydrocarbons of the second gaseous phase and a third gaseous fraction is separated from a third liquid fraction,  
 d) the third gaseous fraction is treated to bring it above its dew point and it is circulated in contact with at least one hydrogen-permeable diaphragm and a hydrogen-enriched gaseous fraction and a fourth hydrogen-depleted gaseous fraction are collected,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

e) the fourth gaseous fraction is cooled so as to partly condense it and a fifth methane-enriched gaseous fraction and a fourth liquid fraction containing at least one hydrocarbon having 3 to 5 carbon atoms are collected,

f) distillation takes place together or separately of the first, second, third, fourth liquid fractions and collection takes place of at least one sixth gaseous fraction, containing at least one C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbon and at least one fifth liquid fraction containing aromatic hydrocarbons and

g) at least part of the hydrocarbons of the sixth gaseous fraction is condensed and they are supplied to the contact zone of stage c) in order to constitute at least part of the aliphatic hydrocarbon liquid phase.

2. Process according to claim 1, characterized in that the mixture to be fractionated is the product of an aliphatic hydrocarbon conversion reactor and part of the sixth gaseous fraction is supplied as the reagent to the said reactor.

3. Process according to claims 1 or 2, characterized in that stage a) is performed at 10 to 60 °C under 1.5 to 10 bars, the separation of stage b) is carried out at 0 to 50 °C under 15 to 40 bars and stage c) is carried out at -10 °C to +40 °C under 15 to 40 bars.

4. Process according to claim 3, characterized in that stage a) is carried out at 30 to 50 °C under 1.5 to 10 bars, the separation of stage b) is carried out at 25 to 35 °C under 20 to 30 bars, stage c) is carried out at 5 to 35 °C under 20 to 30 bars and stage d) is carried out at 50 to 150 °C under 20 to 40 bars.

5. Process according to one of the claims 1 to 4, characterized in that the temperature rise of stage d) is obtained by the compression of the third gaseous fraction.

6. Process according to one of the claims 1 to 5, characterized in that the second and third liquid fractions are mixed and they are distilled when mixed.

7. Process according to one of the claims 1 to 6, characterized in that the third gaseous fraction is compressed by mechanical compression means before contacting with the diaphragm, that the fifth gaseous fraction is expanded in mechanical expansion means and that at least part of the mechanical energy produced by the expansion is transmitted to the compression

- means of the third gaseous fraction.
8. Process according to claim 2, characterized in that the sixth gases fraction undergoes a partial condensation, that at least part of the condensate is contacted with the second gaseous fraction and that at least part of the non-condensed fraction is supplied to the hydrocarbon conversion reactor.
9. Process according to one of the claims 1 to 8, characterized in that the cooling of stage b) is carried out by circulating the first compressed gaseous fraction in contact with at least one of the liquid fractions in the distillation system of stage f).
10. Process according to one of the claims 1 to 9, characterized in that, in stage c), 60 to 95% of the aliphatic hydrocarbon of the aliphatic hydrocarbon liquid phase are vaporized.
11. Process according to one of the claims 1 to 10, characterized in that the recycled aliphatic hydrocarbon liquid phase also contains at least one C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> non-aromatic hydrocarbon.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Fraktionieren einer gasförmigen Mischung, die Wasserstoff, leichte aliphatische Kohlenwasserstoffe und leichte aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß
- (a) man diese Mischung abkühlt, um einen Teil der Kohlenwasserstoffe zu kondensieren, und man eine nicht-kondensierte erste gasförmige Fraktion, die an Aromaten angereichert ist, und eine kondensierte erste flüssige Fraktion, die mit Aromaten angereichert ist, trennt,
  - (b) man den Druck der ersten gasförmigen Fraktion erhöht, man dann diese Fraktion abkühlt, derart, um eine zweite flüssige Fraktion und eine nicht-kondensierte zweite gasförmige Fraktion zu bilden, und man diese Fraktionen trennt,
  - (c) man die zweite gasförmige Fraktion mit einer Flüssigphase aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff, welcher 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, enthält, in einer Kontaktzone unter Bedingungen, welche gleichzeitig die Verdampfung wenigstens einer C3-bis C5-Fraktion der Flüssigphase aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen und die Kondensation wenigstens eines Teils der aromatischen Kohlenwasserstoffe der zweiten gas-
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- förmigen Fraktion sicherstellen, in Kontakt bringt und man eine dritte gasförmige Fraktion von einer dritten flüssigen Fraktion trennt,
- (d) man die dritte gasförmige Fraktion behandelt, um sie oberhalb ihres Taupunktes zu führen, und man sie in Kontakt mit wenigstens einer Wasserstoff-durchlässigen Membran umlaufen läßt, und man eine gasförmige Fraktion, die mit Wasserstoff angereichert ist, und eine vierte gasförmige Fraktion, die an Wasserstoff abgereichert ist, sammelt,
- (e) man die vierte gasförmige Fraktion abkühlt, derart, um sie teilweise zu kondensieren, und man eine fünfte gasförmige Fraktion, die mit Methan angereichert ist, sowie eine vierte flüssige Fraktion, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff, welcher 3 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, enthält, sammelt,
- (f) man die erste, zweite, dritte, vierte flüssige Fraktion gemeinsam oder einzeln destilliert und man wenigstens eine sechste gasförmige Fraktion, die wenigstens einen C3-bis C5-Kohlenwasserstoff enthält, und wenigstens eine fünfte flüssige Fraktion, die aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, sammelt, und
- (g) man wenigstens einen Teil der Kohlenwasserstoffe der sechsten gasförmigen Fraktion kondensiert und man sie der Kontaktzone des Schrittes (c) zuführt, um wenigstens einen Teil der Flüssigphase aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu fraktionierende Mischung das Produkt eines Reaktors zur Umwandlung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist und man diesem Reaktor einen Teil der sechsten gasförmigen Fraktion als Reagenz zuführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt (a) bei 10 bis 60 °C unter 1,5 bis 10 bar durchgeführt wird, die Trennung des Schrittes (b) bei 0 bis 50 °C unter 15 bis 40 bar durchgeführt wird und der Schritt (c) bei -10 °C bis +40 °C unter 15 bis 40 bar durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt (a) bei 30 bis 50 °C unter 1,5 bis 10 bar durchgeführt wird, die Trennung des Schrittes (b) bei 25 bis 35 °C unter 20 bis 30 bar durchgeführt wird, der Schritt (c) bei 5 bis 35 °C unter 20 bis 30 bar

durchgeführt wird und der Schritt (d) bei 50 bis 150 °C unter 20 bis 40 bar durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhöhung der Temperatur des Schrittes (d) durch Verdichtung der dritten gasförmigen Fraktion erhalten wird. 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die zweite und dritte flüssige Fraktion mischt und daß man sie in Mischung destilliert. 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die dritte gasförmige Fraktion durch mechanische Verdichtungseinrichtungen vor einer Inkontaktbringung mit der Membran komprimiert, daß man die fünfte gasförmige Fraktion in mechanischen Entspannseinrichtungen entspannt und daß man wenigstens einen Teil der mechanischen Energie, die durch die Entspannung erzeugt wird, auf die Verdichtungseinrichtungen der dritten gasförmigen Fraktion überträgt. 15  
20  
25
8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die sechste gasförmige Fraktion einer Teilkondensation unterworfen wird, daß wenigstens ein Teil des Kondensats mit der zweiten gasförmigen Fraktion in Kontakt gebracht wird und daß wenigstens ein Teil der nicht-kondensierten Fraktion dem Reaktor zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zugeführt wird. 30  
35
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung des Schrittes (b) realisiert wird, indem man die komprimierte erste gasförmige Fraktion in Kontakt mit wenigstens einer der flüssigen Fraktionen bei der Destillation des Schrittes (f) umlaufen läßt. 40  
45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schritt (c) 60 bis 95 % der aliphatischen Kohlenwasserstoffe der Flüssigphase aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen verdampft. 50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zurückgeführte Flüssigphase aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen gleichermaßen wenigstens einen nicht-aromatischen C6- bis C8-Kohlenwasserstoff enthält. 55

