



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93400020.9**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10G 45/58**, C10G 45/64,
C10G 69/08

㉔ Date de dépôt : **07.01.93**

③① Priorité : **15.01.92 FR 9200436**

④③ Date de publication de la demande :
21.07.93 Bulletin 93/29

⑥④ Etats contractants désignés :
BE DE ES GB IT LU NL

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

⑦② Inventeur : **Travers, Christine**
25 bis rue des Coudreaux
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
Inventeur : **Sarrazin, Patrick**
5, Allée des Glycines
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
Inventeur : **Deves, Jean-Marie**
3, avenue Claude Monet
F-78400 Chatou (FR)
Inventeur : **Marcilly, Christian**
91 ter rue Condorcet
F-78800 Houilles (FR)
Inventeur : **Travers, Philippe**
25 bis rue des Coudreaux
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

⑤④ **Réduction de la teneur en benzène dans les essences.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de réduction de la teneur en benzène et d'isomérisation de paraffines dans lequel on effectue une isomérisation du mélange (a) de la charge caractérisée par une composition pondérale comprise dans les intervalles suivants :

- entre 40 et 80 % de paraffines
- entre 0,5 et 7 % de naphènes
- entre 6 et 45 % d'aromatiques

et une température maximale de distillation comprise entre 70 et 90 °C,
et (b) d'une coupe C₅ - C₆ de distillation directe, en présence d'un catalyseur d'isomérisation.

L'invention concerne un procédé permettant la réduction de la teneur en benzène dans le pool essence par un procédé d'isomérisation du réformat léger et/ou d'une coupe C₅-C₆ généralement de distillation directe.

ART ANTERIEUR

5

Les problèmes liés à l'environnement vont conduire conjointement à la réduction de la teneur en plomb et à la réduction de la teneur en benzène dans les fractions essences, de préférence sans diminution d'indice d'octane. Ceci conduit à la nécessité d'un réarrangement des différents hydrocarbures présents dans les fractions essences.

10

Le reforming catalytique utilisé dans des conditions de forte sévérité, et l'isomérisation des paraffines C₅-C₆ normales de faible indice d'octane sont les procédés les plus couramment utilisés actuellement pour obtenir des indices d'octane élevés sans adjonction de plomb.

15

Cependant, le procédé de réformage catalytique produit des quantités importantes de benzène de haut indice d'octane. C'est pourquoi il est nécessaire de développer de nouveaux procédés permettant de réduire la teneur en benzène des essences tout en satisfaisant aux spécifications sur l'indice d'octane.

20

La combinaison des procédés de reformage catalytique et d'isomérisation, consistant à séparer la fraction C₅-C₆ du réformat, à l'isomériser et à l'introduire directement dans le pool essence pour améliorer l'indice d'octane est bien connue : elle est décrite par exemple dans les brevets US-A-4 457 832, US-A-4 181 599, US-A-3 761 392. Le traitement par isomérisation de la coupe C₅-C₆ issue de la distillation directe du pétrole brut est également bien connu. Il conduit à une amélioration considérable de l'indice d'octane de cette coupe. La réduction de la teneur en benzène du réformat peut également être effectuée de différentes façons, telles que par exemple la modification du point de coupe du naphta entre le reformage et l'isomérisation ou la séparation du réformat en deux fractions : un réformat lourd et un réformat léger dans lequel tout le benzène est concentré. Cette fraction légère est ensuite envoyée dans une unité d'hydrogénation qui permet de transformer le benzène en naphène, qui est ensuite décyclisé dans une unité d'isomérisation travaillant dans des conditions sévères. Les paraffines normales ainsi formées sont isomérisées par un procédé classique d'isomérisation (US-A 5 003 118). Dans le cas d'un catalyseur d'isomérisation à base d'alumine chlorée, les naphènes s'adsorbent sur le catalyseur et contribuent ainsi à détériorer son activité.

25

30

Le brevet US-A-3 611 117 décrit également un procédé pour l'hydro-isomérisation des hydrocarbures cycliques qui utilise un métal du groupe VIII supporté sur zéolithe comme catalyseur d'ouverture de cycles dans des conditions opératoires sévères et comme catalyseur d'isomérisation dans des conditions opératoires douces.

35

Un des problèmes majeurs de la réduction de la teneur en benzène par saturation suivie de décyclisation et isomérisation des paraffines formées est la diminution possible de l'indice d'octane de la charge.

40

L'objet de la présente invention est de réaliser conjointement la réduction de la teneur en benzène contenu dans le réformat léger et l'isomérisation des paraffines contenues d'une part dans ce réformat léger et d'autre part dans la coupe C₅-C₆, généralement paraffinique et issue de la distillation directe. Le procédé de la présente invention comprend donc l'isomérisation du mélange de la charge définie ci-après et d'une coupe C₅-C₆. D'une façon surprenante, le traitement conjoint de ces deux charges dans une unité d'isomérisation mise en oeuvre dans des conditions appropriées conduit à l'obtention d'un effluent pratiquement totalement exempt de benzène et présentant un indice d'octane suffisamment élevé pour qu'il puisse être directement incorporable aux fractions essences après stabilisation.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

45

Les conditions dans lesquelles est menée l'isomérisation, à savoir les conditions opératoires, le catalyseur, etc, sont bien connues de l'homme du métier. Elles sont néanmoins précisées ci-après.

50

La charge concernée par la présente invention renferme une fraction légère du réformat et une coupe C₅-C₆ généralement issue de la distillation directe.

La fraction légère du réformat est obtenue par distillation dudit réformat. La température maximale de distillation de cette fraction est comprise entre 70 et 90 °C, de manière préférée entre 77 et 83 °C. La composition pondérale par familles d'hydrocarbures de cette fraction légère du réformat est variable selon les intervalles suivants :

55

- paraffines : entre 40,0 et 80,0 %,
- naphènes : entre 0,5 et 7,0 %,
- aromatiques : entre 6,0 et 45,0 %.

Le benzène est essentiellement le seul composé aromatique compris dans ladite fraction.

Par ailleurs, ladite fraction peut comprendre entre 1 et 3% d'hydrocarbures oléfiniques.

D'autre part, la fraction légère du réformat telle que décrite ci-dessus possède les caractéristiques suivantes :

- le poids moléculaire moyen est compris entre 70 et 90 g/mol.
- la masse volumique, mesurée à 15°C, est comprise entre 0,670 et 0,780 g/cm³.
- la valeur de l'indice d'octane recherche est généralement comprise entre 75 et 90.

Tout autre charge hydrocarbonée provenant d'un autre procédé ou ensemble de procédés et présentant des caractéristiques analogues à celles décrites ci-dessus peut également être utilisée.

La composition pondérale de la coupe C₅-C₆ généralement issue de la distillation directe est variable. Elle dépend de la nature du brut à traiter dans le cas où la coupe C₅-C₆ est issue de la distillation directe.

Elle peut contenir de très faibles teneurs de composés comportant 4 atomes de carbone par molécule (moins de 0,5 % poids).

La teneur en paraffines de ladite coupe est généralement supérieure à 90 % poids, la teneur en naphtènes inférieure à 10 % poids et la teneur en benzène inférieure à 1,5 % poids. Son indice d'octane recherche est compris entre 60 et 75.

Selon la présente invention ces deux charges sont mélangées puis envoyées ensemble dans la zone d'isomérisation, la teneur en réformat léger ou en toute autre charge de caractéristiques analogues dans le mélange variant de 0 à 100 % et de manière préférée de 20 à 80 %. La zone d'isomérisation comprend un ou plusieurs réacteur(s) d'isomérisation.

La zone d'isomérisation est mise en oeuvre dans les conditions usuelles de l'isomérisation : la température est comprise généralement entre 150 °C et 300 °C et de préférence entre 230 et 280 °C, et la pression partielle d'hydrogène est comprise généralement entre la pression atmosphérique et 70 bar et de préférence entre 5 et 50 bar. La vitesse spatiale est comprise généralement entre 0,2 et 10 litres et de préférence entre 0,5 et 5 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure. Le rapport molaire hydrogène/charge est compris généralement entre 0,5 et 10 et de préférence entre 1 et 3.

Le catalyseur utilisé dans la zone d'isomérisation selon le procédé de la présente invention peut être un catalyseur à base de platine sur alumine chlorée, contenant de 1 à 10 % de chlore et de manière préférée de 2 à 9 % de chlore, mais on utilise préférentiellement un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et une zéolithe. Différentes zéolithes peuvent être utilisées pour ledit catalyseur telles que par exemple la mordénite ou la zéolithe Ω . On utilise de manière préférée une mordénite ayant un rapport Si/Al (atomique) compris entre 5 et 50 et de préférence entre 5 et 30, une teneur en sodium inférieure à 0,2 % et de manière préférée inférieure à 0,1 % (par rapport au poids de zéolithe 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'absorption de benzène supérieure à 5 % et de préférence supérieure à 8 % (par rapport au poids de solide sec). La mordénite ainsi préparée est ensuite mélangée à une matrice généralement amorphe (alumine, silice alumine, kaolin, ...) et mise en forme par toute méthode connue de l'homme du métier (extrusion, pastillage, dragéification). La teneur en mordénite du support ainsi obtenu doit être supérieure à 40 % et de préférence supérieure à 60 % en poids.

Au moins un métal hydrogénant du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium, et le nickel, est ensuite déposé sur ce support, soit sous forme de complexe tétrammine par échange cationique, soit sous forme d'acide hexachloroplatinique dans le cas du platine ou sous forme de chlorure de palladium par échange anionique.

Dans le cas du platine ou 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 0,1 et 10 % et de manière préférée entre 0,2 et 5 %.

L'effluent ainsi obtenu présente alors un indice d'octane suffisamment élevé pour être incorporé aux fractions essences après stabilisation et est pratiquement totalement exempt de benzène (teneur dans l'effluent inférieure à 0,1 %). L'exemple qui suit précise l'invention sans en limiter la portée. Dans cet exemple, l'isomérisation est effectuée dans un seul réacteur (ou unité).

Exemple 1 (selon l'invention)

Le réformat léger obtenu après distillation à 85 °C, contenant 21,5 % de benzène et présentant un indice d'octane de 80,3 est mélangé à raison de 50 % poids avec une coupe C₅-C₆ de distillation directe contenant 0,7 % de benzène et présentant un indice d'octane de 65. Les compositions de ces 2 produits figurent dans le tableau I. La charge issue du mélange, dont la composition figure également dans le tableau I, est envoyée dans une unité d'isomérisation à une température de 250°C, une pression de 30 bar avec une L.H.S.V. égale à 2 h⁻¹ et un rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures de la charge égal à 4. Le catalyseur utilisé dans l'unité d'isomérisation renferme 0,3 % de Pt déposé sur un support composé de 80 % de mordénite de rapport

Si/Al = 11 et de 20 % d'alumine. L'effluent sorti de l'unité d'isomérisation a la composition donnée dans le tableau I ; il ne contient que très peu de benzène et présente un indice d'octane de 78,2. Il est donc directement incorporable dans les fractions essences après stabilisation.

5		Réformat	Coupe C ₅ -C ₆ de distil- lation	Charge isomérisation	Effluent sorti isomérisation
	légers	6,5	1,0	3,7	4,6
	iC5	9,9	18,9	14,4	18,8
10	nC5	7,1	25,4	16,25	12,5
	22DMC4	3,0	0,4	1,7	6,3
	23DMC4	4,1	1,85	3,0	4,8
15	2MC5	15,8	11,1	13,45	17,6
	3MC5	12,5	9,4	11,0	11,55
	nC6	12,1	19,6	15,9	8,75
20	C7	3,5	4,4	3,9	1,9
	CC5	0,4	1,4	0,9	0,9
	MCC5	3,6	4,1	3,85	9,85
25	Benzène	21,5	0,7	11,1	0,05
	CC6	0	1,75	0,85	2,4
	R.O.N.	80,3	65	72,9	78,2
	Tableau I				

Revendications

1 - Procédé de réduction de la teneur en benzène et d'isomérisation de paraffines dans lequel on procède à une isomérisation du mélange (a) d'une charge caractérisée par une composition pondérale comprise dans les intervalles suivants :

- . entre 40 et 80 % de paraffines
- . entre 0,5 et 7 % de naphthènes
- . entre 6 et 45 % d'aromatiques

et une température maximale de distillation comprise entre 70 et 90°C, et (b) d'une coupe C₅-C₆, en présence d'un catalyseur d'isomérisation.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange comprend 20 à 80 % de ladite charge.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel le catalyseur d'isomérisation comprend une mordénite de rapport Si/Al compris entre 5 et 50 et au moins un métal du groupe VIII.

4 - Procédé selon la revendication 3 dans lequel le métal du groupe VIII est choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'isomérisation se fait selon les conditions opératoires suivantes : la température est comprise entre 150 et 300°C, la pression partielle d'hydrogène est comprise entre la pression atmosphérique et 70 bar, la vitesse spatiale est comprise entre 0,2 et 10 litres de charge par litre de catalyseur et par heure, et le rapport molaire hydrogène sur charge est compris entre 0,5 et 10.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la coupe est une coupe C₅-C₆ issue de la distillation directe.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0020

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.5)
A	FR-A-2 133 611 (BP) * page 10, ligne 5 - ligne 28; revendications 1,8 * ---	1,2,5,6	C10G45/58 C10G45/64 C10G69/08
A	EP-A-0 196 965 (IFP) * revendications 1-8 * ---	3,4	
D,A	US-A-4 457 832 (CHEVRON) ---		
D,A	US-A-5 003 118 (UOP) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 MARS 1993	Examineur MICHIELS P.
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)