

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 552 069 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
24.04.1996 Bulletin 1996/17

(51) Int Cl.⁶: **C10G 45/58**, C10G 45/64,
C10G 69/08

(21) Numéro de dépôt: **93400020.9**

(22) Date de dépôt: **07.01.1993**

(54) **Réduction de la teneur en benzène dans les essences par un procédé d'isomérisation**

Erniedrigung des Benzolgehaltes von Benzinern durch Isomerisierung

Lowering of the benzene content in gasolines by isomerisation

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

(30) Priorité: **15.01.1992 FR 9200436**

(43) Date de publication de la demande:
21.07.1993 Bulletin 1993/29

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

(72) Inventeurs:

- **Travers, Christine**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Sarrazin, Patrick**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Deves, Jean-Marie**
F-78400 Chatou (FR)
- **Marcilly, Christian**
F-78800 Houilles (FR)
- **Travers, Philippe**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 196 965 **FR-A- 2 133 611**
US-A- 4 457 832 **US-A- 5 003 118**

EP 0 552 069 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 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

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.

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.

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.

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 naphtha 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 naphthène, 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 naphthènes s'adsorbent sur le catalyseur et contribuent ainsi à détériorer son activité.

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.

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.

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.

Dans les procédés selon les demandes parallèles, EP-A-0 552 070 et EP-A-0 552 072, l'étape d'isomérisation est précédée par une étape d'hydrogénation.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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.

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 :

- paraffines : entre 40,0 et 80,0 %,
- naphthènes : 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 mordenite ou la zéolithe Ω . On utilise de manière préférée une mordenite 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 mordenite 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 mordenite du support ainsi obtenu doit être supérieure à 40 % et de préférence supérieure à 60 % en poids.

Au moins un métal hydrogénéant 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 tétramine 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 mordenite de rapport Si/Al = 11 et de 20 % d'alumine. L'effluent sorti de l'unité d'iso-

EP 0 552 069 B1

mérisation 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.

Tableau I

	Réformat	Coupe C ₅ -C ₆ de distillation	Charge isomérisation	Effluent sorti isomérisation
légers	6,5	1,0	3,7	4,6
iC5	9,9	18,9	14,4	18,8
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
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
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
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

Remarques :

C5 = pentane

DMC4 = dimethylbutane

MC5 = methylpentane

C6 = hexane

C7 = heptane

CC5 = cyclopentane

MCC5 = methylcyclopentane

CC6 = cyclohexane

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 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, 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erniedrigung des Benzolgehaltes und der Isomerisierung von Paraffinen, wobei man mit der Isomerisierung der Mischung aus

(a) einer Charge, gekennzeichnet durch eine gewichtsanalytische Zusammensetzung, die in den folgenden Intervallen enthalten ist:

- * zwischen einschließlich 40 und 80 % Paraffine
- * zwischen einschließlich 0,5 und 7 % Naphthene
- * zwischen einschließlich 6 und 45 % Aromaten

und eine maximalen Destillationstemperatur, die zwischen einschließlich 70 und 90°C liegt, und

(b) einer C₅-C₆-Fraktion

in Gegenwart eines Isomerisierungskatalysators verfährt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Mischung 20 bis 80 % der Charge umfaßt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei der Isomerisierungskatalysator einen Mordenit mit einem Si/Al-Verhältnis, das zwischen 5 und 50 enthalten ist, und wenigstens ein Metall der Gruppe VIII umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Metall der Gruppe VIII aus der Gruppe ausgewählt ist, die durch Platin, Palladium und Nickel gebildet ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Isomerisierung unter den folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt wird: die Temperatur liegt zwischen einschließlich 150 und 300°C, der Wasserstoffpartialdruck liegt zwischen einschließlich Atmosphärendruck und 70 bar, die Raumgeschwindigkeit liegt zwischen einschließlich 0,2 und 10 Liter Charge pro Liter Katalysator und pro Stunde, und das molare Verhältnis Wasserstoff/Charge liegt zwischen einschließlich 0,5 und 10.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Fraktion eine C₅-C₆-Fraktion ist, die aus der direkten Destillation stammt.

Claims

1. Process for the reduction of the benzene content and for the isomerization of paraffins, in which the mixture of

(a) a charge characterized by a weight composition in the following ranges:

between 40 and 80% paraffins

between 0.5 and 7% naphthenes
between 6 and 45% aromatics

and a maximum distillation temperature between 70 and 90°C,

and (b) a C₅-C₆ fraction, is isomerized in the presence of an isomerization catalyst.

2. Process according to claim 1, wherein the mixture comprises 20 to 80% of said charge.

3. Process according to any one of the claims 1 and 2, wherein the isomerization catalyst comprises a mordenite with a Si/Al ratio between 5 and 50 and at least one group VIII metal.

4. Process according to claim 3, wherein the group VIII metal is chosen from within the group formed by platinum, palladium and nickel.

5. Process according to any one of the claims 1 to 4, wherein isomerization takes place in accordance with the following operating conditions: temperature between 150 and 300°C, partial hydrogen pressure between atmospheric pressure and 70 bar, liquid hourly space velocity between 0.2 and 10 litres of charge per litre of catalyst and per hour and molar ratio of hydrogen to charge between 0.5 and 10.

6. Process according to any one of the claims 1 to 5, wherein the fraction is a C₅-C₆ fraction resulting from direct distillation.