

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 552 072 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
28.10.1998 Bulletin 1998/44

(51) Int Cl.⁶: **C10G 65/08, C10G 69/08**

(21) Numéro de dépôt: **93400023.3**

(22) Date de dépôt: **07.01.1993**

(54) Réduction de la teneur en benzène dans les essences

Erniedrigung des Benzolgehaltes von Benzin

Lowering of the benzene content of gasoline

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

(30) Priorité: **15.01.1992 FR 9200433**

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

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

(72) Inventeurs:
• **Travers, Christine**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

- **Sarrazin, Patrick**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Travers, Philippe**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Deves, Jean-Marie**
F-78400 Chatou (FR)
- **Cosyns, Jean**
F-78580 Maule (FR)

(56) Documents cités:
FR-A- 2 133 611 **US-A- 5 003 118**

EP 0 552 072 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 la réduction de la teneur en benzène dans les fractions essences par un procédé associant l'hydrogénation du benzène contenu dans le réformat léger et l'isomérisation de l'effluent issu de l'hydrogénation.

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 normales C₅-C₆ 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 haute 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 les fractions essences 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 et US-A 3 761 392. 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 naphthènes, qui sont ensuite décyclisés 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 réduire la teneur en benzène dans les essences sans diminution notable de l'indice d'octane. Le procédé de la présente invention comprend donc l'hydrogénation du benzène contenu dans la charge définie ci-après dans une zone d'hydrogénation puis l'isomérisation de l'effluent issu de l'hydrogénation dans une zone d'isomérisation. Dans le procédé selon la demande parallèle, EP-A-0 552 070, une coupe C5-C6 est mélangée audit effluent.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La zone d'hydrogénation et la zone d'isomérisation selon l'invention peuvent être comprises dans un même réacteur, ou bien dans des réacteurs séparés tels que chacune desdites zones est comprise dans au moins un réacteur.

De plus, les conditions dans lesquelles sont menées l'hydrogénation et l'isomérisation, à savoir les conditions opératoires, le catalyseur... sont connues de l'homme du métier. Elles sont néanmoins précisées ci-après.

La charge concernée par la présente invention est généralement constituée par la fraction légère obtenue par distillation d'un 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.

La charge hydrocarbonée concernée par la présente invention est la fraction légère d'un réformat ou tout autre charge provenant d'un autre procédé ou ensemble de procédés et présentant des caractéristiques analogues à celles décrites ci-dessus.

Ladite charge dont la composition est décrite ci-dessus est envoyée dans une zone d'hydrogénation dont les caractéristiques opératoires sont données ci-après.

La pression est comprise entre 1 et 60 bar (absolus), particulièrement de 2 à 50 bar et de façon plus avantageuse de 5 à 45 bar.

La température est comprise entre 100 et 400 °C, plus avantageusement entre 150 (voire 110) et 350 °C et de façon préférée entre 160 (voire 110) et 320 °C.

La vitesse spatiale calculée par rapport au catalyseur est comprise entre 1 et 50 h⁻¹ et plus particulièrement entre 1 et 30 h⁻¹ (volume de charge par volume de catalyseur et par heure).

Le débit d'hydrogène, rapporté au catalyseur, est compris entre 1 et 2000 volumes (gaz aux conditions normales) par volume de catalyseur et par heure.

On utilise avantageusement la chaleur dégagée à cette étape pour préchauffer la charge d'isomérisation.

Le catalyseur utilisé dans la zone d'hydrogénation faisant l'objet de la présente invention comprend au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le nickel, le platine et le palladium, déposé sur un support. Le métal M doit se trouver sous forme réduite au moins pour 50 % de sa totalité. On utilise de préférence le nickel ou le platine, et de manière encore plus préférée le platine.

Lors de l'utilisation de platine ou de palladium le catalyseur peut contenir avantageusement au moins un halogène dans une proportion en poids par rapport au catalyseur comprise entre 0,5 et 2 %. De manière préférée, on utilise le chlore ou le fluor ou la combinaison des deux dans une proportion par rapport au poids total de catalyseur comprise entre 0,5 et 1,5 %.

Dans le cas de l'utilisation de nickel, la proportion de métal M par rapport au poids total de catalyseur est comprise entre 0,1 et 60 %, plus particulièrement entre 5 et 60 % et de façon préférée entre 5 et 30 %. Dans le cas de l'utilisation de platine et/ou de palladium, la proportion totale de métal M par rapport au poids total de catalyseur est comprise entre 0,1 et 10 % et de façon préférée entre 0,05 et 5 %.

Le support peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, les silice-alumines, la silice, les zéolithes, le charbon actif, les argiles et les ciments alumineux.

On utilise de préférence une alumine, de surface spécifique au moins égale à 50 m²/g et de volume poreux au moins égal à 0,4 cm³/g par exemple de surface spécifique comprise entre 50 et 350 m²/g et de volume poreux compris entre 0,4 et 1,2 cm³/g.

L'effluent issu de la zone d'hydrogénation catalytique a la composition suivante :

- teneur en paraffines comprise entre 40 et 80 %
- teneur en naphthènes comprise entre 19,5 et 59,5 %
- teneur en aromatiques inférieure à 0,1 %

La valeur de l'indice d'octane recherche (RON) de cet effluent est comprise entre 70 et 85.

Ledit effluent est envoyé avec de l'hydrogène dans la zone d'isomérisation et est mis en contact avec un catalyseur d'isomérisation dans les conditions de l'isomérisation précisées ci-après.

Le catalyseur utilisé dans la zone d'isomérisation selon le procédé de la présente invention est 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 %.

Le procédé d'isomérisation est mis en oeuvre entre 230 et 280 °C, à une pression partielle d'hydrogène comprise entre la pression atmosphérique et 70 bar et de préférence entre 5 et 50 bar. La vitesse spatiale est comprise entre 0,2 et 10 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 normalement entre 0,5 et 10 et de préférence entre 1 et 3.

Aux erreurs de mesure de l'indice d'octane recherche près, qui sont égales à $\pm 0,5$, l'effluent ainsi obtenu, outre sa faible teneur en benzène, présente alors un indice d'octane recherche pratiquement équivalent à celui du réformat léger avant hydrogénation ; il peut être ainsi directement incorporé dans les fractions essences. Le procédé selon l'invention ne conduit donc pas à une diminution notable de l'indice d'octane recherche et il permet de diminuer la teneur en benzène.

La figure unique montre un arrangement du procédé selon l'invention, dans lequel les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation sont effectuées dans deux réacteurs (ou unités) séparé(e)s.

Le réformat stabilisé (1) est envoyé à une colonne de distillation (6) dont on sort, en fond un réformat lourd (3) qui peut être utilisé directement dans les fractions essences et en tête un réformat léger (2). Ce dernier est envoyé vers une unité d'hydrogénation (7) puis la coupe obtenue (4) est traitée dans une unité d'isomérisation (8) donnant le produit final (5) qui, après stabilisation, peut être utilisé dans les fractions essences.

L'exemple qui suit définit l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

Le réformat léger obtenu après distillation à 85 °C, contenant 21,5 % de benzène, présentant un indice d'octane de 80,3 et dont la composition détaillée est donnée dans le tableau I, est envoyé dans une unité d'hydrogénation à une température de 110 °C et une pression de 40 bar. Le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures contenus dans la charge est égal à 0,85, et la vitesse spatiale liquide égale à 4 h⁻¹. Le catalyseur utilisé dans la section d'hydrogénation est constitué de 15 % de Ni déposé sur alumine.

L'effluent issu de l'unité d'hydrogénation dont la composition détaillée figure dans le tableau I ne contient plus de benzène mais présente un indice d'octane de 76,5. Il est alors envoyé à une unité d'isomérisation fonctionnant à une température de 260°C, une pression de 30 bars 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 platine 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 plus de benzène et présente un indice d'octane de 80, pratiquement équivalent à l'indice d'octane du réformat léger. Cet effluent est directement incorporable dans les fractions essences après stabilisation.

Tableau I

	Réformat léger (% poids)	Effluent d'hydrogénation	Effluent sortie isomérisation
légers	6,5	6,5	7,45
iC ₅	9,9	9,9	10,55
nC ₅	7,1	7,1	7,0
22DMC ₄	3,0	3,0	6,65
23DMC ₄	4,1	4,1	5,35
2MC ₅	15,8	15,8	19,55
3MC ₅	12,5	12,5	12,9
nC ₆	12,1	12,1	9,75
C ₇	3,5	3,5	1,6
CC ₅	0,4	0,4	0,45
MCC ₅	3,6	3,6	14,45
Benzène	21,5	-	-
- iC₅ correspond à isoparaffine C₅ - nC₅ correspond à normal paraffine C₅ 22DMC₄ correspond à 2,2-diméthylbutane			

Tableau I (suite)

	Réformat léger (% poids)	Effluent d'hydrogénation	Effluent sortie isomérisation
CC6	0	21,5	4,3
R.O.N.	80,3	76,5	80
• 23DMC₄ correspond à 2,3-diméthylbutane • 2MC₅ correspond à 2-méthylpentane • 3MC₅ correspond à 3-méthylpentane • nC₆ correspond à normal paraffine C₆ • CC₅ correspond à cyclopentane • MCC₅ correspond à méthylcyclopentane • CC₆ correspond à cyclohexane			

Revendications

1. Procédé de réduction de la teneur en benzène dans les fractions essences, sans diminution notable de l'indice d'octane, dans lequel on effectue, dans une zone d'hydrogénation, une hydrogénation puis on effectue, dans une zone d'isomérisation, une isomérisation de la charge de 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, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le platine et le palladium, sur support, en ce que le catalyseur d'isomérisation comprend une zéolithe et au moins un métal du groupe VIII, et en ce que l'isomérisation est mise en oeuvre à une température comprise entre 230°C et 280°C.

2. Procédé selon la revendication 1 tel que la zéolithe est une mordénite ou une zéolithe oméga.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le métal du groupe VIII du catalyseur d'isomérisation est choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3 dans lequel l'hydrogénation se fait selon les conditions opératoires suivantes la température est comprise entre 100 et 400°C, la pression est comprise entre 1 et 60 bar, la vitesse spatiale est comprise entre 1 et 50 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et le débit d'hydrogène est compris entre 1 et 2000 volumes par volume de catalyseur et par heure.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'isomérisation est effectuée à une pression partielle d'hydrogène comprise entre la pression atmosphérique et 70 bar, une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 10 litres de charge par litre de catalyseur et par heure, et un rapport molaire hydrogène sur charge compris entre 0,5 et 10.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herabsetzung des Benzolgehaltes in den Benzinfraktionen, ohne die Octan-Zahl merklich zu verringern, bei dem man in einer Hydrierungszone eine Hydrierung und danach in einer Isomerisierungszone eine Isomerisierung einer Beschickung (Charge) mit einer Gewichts-Zusammensetzung innerhalb der nachstehend angegebenen Bereiche:

- 40 bis 80 % Paraffine
- 0,5 bis 7 % Naphthene
- 6 bis 45 % Aromaten

bei einer maximalen Destillations-Temperatur zwischen 70 und 90°C durchführt, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierungs-Katalysator mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Nickel, Platin und Palladium, auf einem Träger aufweist und daß der Isomerisierungs-Katalysator ein Zeolith und mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist und daß die Isomerisierung bei einer Temperatur zwischen 230 und 280°C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Zeolith ein Mordenit oder ein Ω -Zeolith ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Metall der Gruppe VIII des Isomerisierungs-Katalysators ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Platin, Palladium und Nickel.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dem die Hydrierung unter den folgenden Betriebsbedingungen durchgeführt wird: die Temperatur liegt zwischen 100 und 400°C, der Druck liegt zwischen 1 und 60 bar, die Raumgeschwindigkeit liegt zwischen 1 und 50 Volumenteilen Beschickung pro Volumenteil Katalysator und pro Stunde und der Wasserstoffdurchsatz liegt zwischen 1 und 2000 Volumenteilen pro Volumenteil Katalysator und pro Stunde.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Isomerisierung bei einem Wasserstoffpartialdruck zwischen Atmosphärendruck und 70 bar, bei einer Raumgeschwindigkeit zwischen 0,2 und 10 l Beschickung pro l Katalysator und pro Stunde und bei einem Molverhältnis Wasserstoff/Beschickung zwischen 0,5 und 10 durchgeführt wird.

Claims

1. Process for the reduction of the benzene content of gasoline fractions, in which a hydrogenation is carried out in a hydrogenation zone, followed by an isomerization in an isomerization zone, of a feed with a weight composition within 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, characterized in that the hydrogenation catalyst comprises at least one metal chosen from within the group formed by nickel, platinum and palladium, on a support, in that the isomerization catalyst comprises a zeolite and at least one metal from group VIII, and in that the isomerization takes place at a temperature of between 230°C and 280°C.

2. Process according to claim 1, wherein the zeolite is a mordenite or an omega zeolite.
3. Process according to claim 1 or 2, wherein the metal of group VIII of the isomerization catalyst is chosen from the group constituted by platinum, palladium and nickel.
4. Process according to any one of the claims 1 to 3, wherein the hydrogenation takes place under the following operating conditions : the temperature is between 100 and 400°C, the pressure is between 1 and 60 bar, the liquid hourly space velocity is between 1 and 50 charge volumes per volume of catalyst and per hour and the hydrogen flow rate is between 1 and 2000 volumes per catalyst volume and per hour.
5. Process according to any one of the claims 1 to 4, wherein the isomerization takes place at a hydrogen partial pressure of between atmospheric pressure and 70 bar, a liquid hourly space velocity of between 0.2 and 10 litres of charge per litre of catalyst and per hour and the molar ratio of hydrogen to feed of between 0.5 and 10.

