

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 791 642 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
27.08.1997 Bulletin 1997/35

(51) Int Cl.⁶: **C10G 25/03**

(21) Numéro de dépôt: **97400307.1**

(22) Date de dépôt: **11.02.1997**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(72) Inventeur: **Plee, Dominique**
64320 Bizanos (FR)

(30) Priorité: **21.02.1996 FR 9602151**

(74) Mandataire: **Haicour, Philippe et al**
ELF ATOCHEM S.A.,
Département Propriété Industrielle.
4-8, Cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris Cédex 42 (FR)

(71) Demandeur: **CECA S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(54) **Procédé de purification d'une coupe paraffinique**

(57) On contacte à température ambiante des coupes paraffiniques polluées de composés aromatiques avec des faujasites dont le rapport Si/Al est inférieur à

1,2, en particulier les faujasites sodiques partiellement échangées au lithium. On peut obtenir ainsi des coupes purifiées pratiquement totalement épurée de contaminants aromatiques.

EP 0 791 642 A1

Description

L'invention se rapporte à la séparation des hydrocarbures et plus particulièrement à un procédé de purification d'une coupe hydrocarbure des composés aromatiques qu'elle contient. Plus spécifiquement, l'invention traite de la possibilité d'effectuer l'opération citée par adsorption sur un tamis moléculaire. Elle a pour objet plus précis la purification des coupes de paraffines normales contenant comme impuretés des composés aromatiques. Il est de première importance que les paraffines normales qui sont des produits chimiques de grande diffusion soient aussi pures que possible en ce qui concerne leur teneur en composés aromatiques. Les paraffines en question constituent la base pour synthétiser des molécules détergentes telles que les alkylsulfonates ou les alkylarylsulfonates. A part cette utilisation dans l'industrie de la détergence, les paraffines connaissent des usages variés comme solvants ou comme intermédiaires chimiques, par exemple, dans les réactions d'aromatisation ou d'alkylation.

La raison pour laquelle les paraffines sont souvent polluées par des composés aromatiques est à chercher dans le fait qu'elles sont produites à partir de coupes essence, kérosène ou gazole formées de molécules très différentes parmi lesquelles on peut citer les composés aromatiques, les composés naphthéniques, les composés de type oléfinique ou les composés linéaires ou branchés saturés.

Les spécifications commerciales des coupes paraffiniques servant, entre autre, à la production de molécules détergentes tendant à devenir de plus en plus sévères ; les valeurs actuelles font état de moins de 1.000 ppm.

L'obtention de coupes d'hydrocarbures constituées principalement de paraffines normales par adsorption sur tamis moléculaire est un procédé bien connu dont on peut prendre connaissance, par exemple dans US 2,988,502, assigné à Esso Research and Engineering Co., qui décrit un procédé d'obtention de paraffines normales par contact d'un mélange d'hydrocarbures en phase gaz avec un adsorbant constitué de tamis moléculaire.

Il existe d'autres brevets portant sur les procédés de séparation ou les purifications d'hydrocarbures. La possibilité de séparer le butène-1 d'un mélange contenant au moins une autre monooléfine en C4, par adsorption sur une zéolite de type Y ou X échangée par des cations tels que le potassium ou le baryum est décrite dans le document US 3,723,561 (UOP). Le brevet US 3,969,223 (UOP), divulgue une méthode de séparation d'une oléfine d'un mélange d'hydrocarbures constitués d'oléfinas et de composés saturés au moyen d'une zéolite de type X traitée pendant un certain temps dans une solution de soude puis lavée ; ce traitement a pour but d'extraire une petite fraction de la silice et de l'alumine présente dans le tamis ou dans le liant d'agglomération (constitué par de la silice, de l'alumine ou par une silice-alumine) et, comme effet secondaire prétendu, de ramener le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aussi proche de 1 que possible.

Un autre procédé de séparation d'hydrocarbures concerne l'adsorption sur charbon actif ou tamis moléculaire carboné du 1,3-butadiène à partir d'un mélange comprenant au moins un autre hydrocarbure en C4 et est décrit dans US 4,567,309 au nom de UOP. Les couples suivants sont cités : 1,3-butadiène/n-butane ; 1,3-butadiène/isobutylène ; 1,3-butadiène/trans-butène ou 1,3-butadiène/cis-butène.

Dans le domaine plus particulier de l'adsorption de composés aromatiques à partir de mélanges d'hydrocarbures, on mentionne US 3,278,422 (Esso Research and Engineering Co.) qui décrit une méthode d'élimination par adsorption des composés aromatiques contenus dans du kérosène, de l'essence ou une huile de lubrification. Le procédé peut s'opérer en phase liquide, mais on préfère travailler en phase gaz. Ce traitement a pour but d'améliorer la stabilité thermique de ces coupes hydrocarbures, objectif atteint dès que le niveau d'aromatiques descend en dessous de 3 %. La zéolite utilisée est une faujasite, soit sous forme Na, soit échangées par un ion divalent. Un autre document US 3,228,995 (Esso Research Engineering Co.) enseigne plus spécifiquement comment éliminer des composés aromatiques d'une coupe paraffinique par adsorption sur des tamis moléculaires de type X, échangés par des ions monovalents ou divalents. Les niveaux de purification atteints selon ces procédés sont aujourd'hui jugés tout à fait insuffisants.

Il est connu depuis de nombreuses années que les zéolites sont capables de fixer sélectivement certaines molécules. Dans certains cas, la sélectivité est pratiquement totale, ce qui signifie que dans un mélange de deux types de molécules, l'une peut être presque complètement adsorbée et l'autre, presque complètement exclue : c'est cette propriété qui a valu aux zéolites le terme de tamis moléculaires et qui découle du fait que les zéolites sont, dans la majeure partie des cas, des aluminosilicates cristallins formés par la condensation de tétraèdres de silice et de tétraèdres d'alumine au moyen d'oxygènes pontants. L'arrangement de ces espèces dans l'espace, impose la disposition de pores et de cavités dont les dimensions sont particulièrement uniformes. Seules les molécules dont la taille est inférieure au diamètre du pore pourront pénétrer dans le cristal et s'adsorber. Les pores varient entre environ 3 et 8 Angströms (0,3 à 0,8 nm) selon les types de zéolites, mais pour une zéolite donnée, les pores ont une taille parfaitement calibrée. On pourra trouver une description de ces produits dans "Molecular Sieves Zeolites" de D.W. BRECK, John Wiley and Sons, 1974.

Parmi les zéolites douées de propriétés de tamis moléculaires et qui sont utilisées à cet effet, on peut citer des produits d'origine naturelle comme la clinoptilolite, la chabazite, la mordénite, l'érierite ou des produits d'origine synthétique comme les zéolites de type A (LTA dans la classification internationale), les zéolites de type X ou Y (FAU dans la classification internationale), les zéolites de type pentasil (MFI ou MEL). D'autres produits existent également qui possèdent des propriétés de tamisage moléculaire mais dont l'utilisation couvre plutôt la catalyse, comme les zéolites

de type offrélite (OFF), oméga (MAZ), ferriélite (FER) ou mordénite (MIR).

En adsorption, les zéolites de type faujasite, auquel appartiennent les X et Y sont très souvent employées à cause de leur important volume poreux et de la taille de pores qui permet la pénétration de molécules relativement volumineuses comme les aromatiques, voire les polyaromatiques. D'autre part, l'intérêt de ces solides repose sur le fait que l'on peut faire varier le rapport Si/Al dans de larges proportions, ce qui modifie, parfois de manière considérable, les interactions molécules-cristal ou sein de la structure. Des études ont montré que les zéolites de type X, dont les pores présentent une ouverture de 8 Angströms (0,8 nm), démontrent une forte affinité pour des espèces telles que le n-dodécylbenzène, le naphthalène ou le dibenzothiophène par rapport à des molécules, soit paraffiniques, soit naphté-

niques (voir à cet égard SATTERFIELD C.N and CHEN, C.S. Aiche Journal, vol. 18, N°4, p. 720, 1972, ou AHMETOVIC D. and SVEL-CEROVECKI S., Zeolites, Synthesis, Technology and Applications, 1985, p. 683). Par ailleurs, des travaux, portant sur l'influence du rapport Si/Al dans les faujasites ont montré que les produits plutôt aluminiques adsorbaient préférentiellement les aromatiques que les molécules saturées (SATTERFIELD C.N., CHEN C.S. and SMEETS J.K., Aiche Journal, vol. 20, p. 612, 1974) tandis que le comportement inverse était observé pour un rapport Si/Al supérieur à 30 (DESSAU R.M. "Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites", A.C.S. Symp. Ser., 135, p. 123, 1980).

L'étape de désorption des composés aromatiques adsorbés a été examinée par AHMETOVIC D. and BECK I. ("Zeolites for the Nineties, Recent Research Report, 8th Int. Zeolite Conf., 10-14 juillet 1989, Amsterdam), qui, après avoir adsorbé les aromatiques contenus dans du white spirit, ont expérimenté diverses méthodes de désorption et ont montré que l'ammoniac était préférable à l'azote.

Les adsorbants utilisés jusqu'à présent pour l'élimination des composés aromatiques sont donc des tamis moléculaires de type faujasite que l'on appelle communément dans la profession 13X ou 10X. Ces matériaux, constitués par l'arrangement de tétraèdres d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium possèdent une charge électrique négative du fait de la présence d'aluminium, élément trivalent, en substitution du silicium, élément tétravalent. La charge en question est compensée par un cation, généralement choisi parmi les éléments alcalins ou les éléments alcalinoterreux ; ces cations sont naturellement hydratés dans les cavités de la zéolite et peuvent être échangés par simple contact de celle-ci avec une solution d'un autre cation, sous forme chlorure, nitrate, oxalate, acétate, sulfate. (D'autres anions peuvent être employés sans difficulté particulière et la liste citée n'est pas exhaustive). Ces opérations d'échange sont bien connues de l'homme du métier et peuvent être effectuées dans de larges gammes de concentration en sel, de rapport solide/liquide, de température ou de durée. Les tamis moléculaires 13X ou 10X se réfèrent à des faujasites dont le rapport Si/Al est compris entre 1,2 et 1,5, domaine de composition habituel pour ces produits. L'appellation 13X fait référence plus particulièrement à un solide dont le cation compensateur est le sodium et l'appellation 10X à un solide dont le cation compensateur est le calcium.

Bien qu'il ait été reconnu dans les articles cités plus haut que le rapport Si/Al (pour des valeurs supérieures à 2,5) pouvait avoir une importance dans la sélectivité entre les aromatiques et les paraffines, on constate, à la lecture des documents de propriété industrielle, que les adsorbants utilisés sont très généralement des zéolites 13X, des zéolites 10X ou des zéolites Y dont le rapport Si/Al est compris entre 1,5 et 3 ; curieusement le domaine de rapports inférieurs à 1,2 n'a pas été exploré pour cette application.

La demanderesse a maintenant trouvé, et c'est ce qui constitue la présente invention, que pour éliminer les composés aromatiques de coupes paraffiniques qui en contiennent d'environ 0,1 à environ 2 %, il était particulièrement avantageux de les traiter par contact à l'état liquide à température ambiante avec une faujasite dont le rapport Si/Al est inférieur à 1,2. De plus, l'introduction de certains cations alcalins ou alcalino-terreux en position d'échange, en particulier le lithium, permet d'augmenter cette sélectivité par rapport à la forme sodique du solide. La raison de ce comportement n'est pas connue de la demanderesse, mais il est possible que ces effets de sélectivité soient dus, soit à une variation de la charge partielle portée par les atomes d'oxygène qui détermine la basicité du solide, soit au changement de volume microporeux autorisé par une taille différente du cation introduit.

Les faujasites qui sont le moyen de l'invention sont utilisées sous la forme de billes ou de granulés. On préfère les billes de petit diamètre (0,5 - 1 mm). Le traitement industriel est mis en oeuvre préférentiellement par percolation sur colonnes, ce qui permet d'en régler les conditions pour obtenir des paraffines au degré de pureté que l'on souhaite, éventuellement à des teneurs en aromatiques indétectables par les moyens ordinaires de l'analyse. Les faujasites saturées de composés aromatiques peuvent être régénérées selon les méthodes bien connues de l'homme de l'art. Les coupes paraffiniques issues des procédés de séparation MOLEX bénéficient particulièrement du traitement selon l'invention.

Les exemples qui suivent permettront de se faire une idée plus précise de l'invention.

Expérimentalement, on détermine la sélectivité entre les aromatiques et les paraffines de la façon suivante :

- On prépare une solution mère comprenant 495 grammes de n-décane et 5 grammes de diisopropylbenzène. On met ensuite en contact à 25°C, 1 gramme d'adsorbant, dont les conditions de préparation sont définies ci-après, avec 10 grammes de la solution mère, et ce pendant 3 heures.

EP 0 791 642 A1

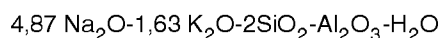
- On dose le surnageant par chromatographie gazeuse en employant de l'isooctane comme étalon interne ; une variante possible pour analyser la teneur en aromatiques dans une coupe paraffinique consisterait à effectuer le dosage par spectrométrie UV.
- On exprime la sélectivité entre le composé aromatique et la paraffine par la formule suivante :

$$N_{ar}(z) \cdot N_{pa}(s) / N_{ar}(s) \cdot N_{pa}(z)$$

où N_{ar} et N_{pa} représentent respectivement le nombre de moles du composé aromatique et le nombre de moles du composé paraffinique, et où les indices (z) et (s) font respectivement référence à la phase zéolite et à la phase solution.

EXEMPLE 1

On synthétise une zéolite de type faujasite et de rapport Si/Al égal à 1 selon l'exemple 1 de FR-A-2.669.242 (CECA S.A.) dans lequel on prépare un gel de composition :



que l'on soumet tout d'abord à un mûrissement d'une vingtaine d'heures à 50°C puis à une cristallisation de 4 heures à 100°C. Les cristaux après filtration et lavage sont identifiés par diffraction RX comme étant constitués de faujasite pure. L'analyse du solide donne un rapport Si/Al égal à 1,01, un rapport $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 1 et une capacité d'adsorption de toluène en phase gaz, à 25°C et sous pression partielle de 0,5, de 22,8 %.

EXEMPLE 2

On échange le solide ainsi obtenu par du calcium ou par du lithium en effectuant plusieurs contacts avec des solutions molaires de ces sels et, ce à une température de l'ordre de 70°C. Les solides ainsi échangés sont ensuite calcinés à 550°C pendant 2 heures sous une atmosphère d'azote sec, puis stockés à l'abri de l'air. Simultanément, on effectue la calcination d'une zéolite 13X de CECA S.A. commercialisée dans les mêmes conditions. Ces zéolites, à l'état calciné, ont les caractéristiques indiquées au tableau ci-après, dans lequel M représente un alcalin autre que le sodium ou un alcalino-terreux, et n sa valence :

Adsorption toluène (%)	Si/Al	MnO/(M _n O + Na ₂ O)
23	1,25	0
25	1	0,9 (M _n = Li)
22,7	1	0,88 (M _n = Ca)

EXEMPLE 3

On échange une autre fraction de la zéolite 13X commerciale par des sels de calcium, baryum et potassium en effectuant plusieurs contacts avec des solutions 1 molaire, et ce, à une température de l'ordre de 70°C. Les solides ainsi obtenus subissent ensuite le même traitement de calcination que les échantillons de l'exemple 2.

Les caractéristiques de ces zéolites sont données dans le tableau ci-après, dans lequel également M représente un alcalin autre que le sodium ou un alcalino-terreux, et n sa valence :

Adsorption toluène (%)	MnO/(M _n O + Na ₂ O)
23	0,89 (M _n = Ca)
18,9	0,85 (M _n = Ba)
21,1	0,95 (M _n = K)

EXEMPLE 4

On met en contact la zéolite 13X commerciale de l'exemple 2 et la solution mère précédemment décrite. On effectue la même opération pour la zéolite de rapport Si/Al = 1 de l'exemple 1. On appellera cette zéolite FAU 1. Le tableau ci-dessous, présente les résultats :

Adsorbant	Sélectivité
13X	900
FAU 1	1700

Il apparaît que la zéolite de rapport Si/Al = 1 est remarquablement supérieure en sélectivité à son homologue de rapport Si/Al = 1,2 , pour le même type de cation compensateur.

EXEMPLE 5

On met les zéolites 13X et FAU 1 échangées au calcium (dénommées respectivement CaX et CaFAU 1) en contact avec la solution mère dans les conditions déjà décrites. On met également en contact avec la solution mère, les zéolites 13X échangées au potassium et au baryum (dénommées respectivement KX et BaX). Les résultats de sélectivité sont reportés dans le tableau ci-après :

Adsorbant	Sélectivité
CaX	610
KX	500
BaX	360
CaFAU1	1200

Ces résultats confirment l'intérêt d'un rapport Si/Al aussi faible que possible et nous enseignent que l'ordre de sélectivité croissante est : BaX < KX < CaX < NaX. On en déduit que la sélectivité diminue avec l'accroissement de la charge et de la taille du cation.

EXEMPLE 6

On met en contact la zéolite FAU 1, échangée au lithium, et la solution mère pour en estimer la sélectivité comme décrit plus haut. Les résultats comparatifs entre FAU 1 et FAU 1 lithium figurent sur le tableau ci-après :

Adsorbant	Sélectivité
FAU 1	1700
LiFAU 1	2100

Ces résultats confirment que le meilleur résultat est obtenu avec un faible rapport Si/Al et un cation de petite taille, tel que le lithium.

Revendications

- Procédé pour éliminer les composants aromatiques d'une coupe paraffinique qui en contient d'environ 0,1 à environ 2 % par contact à température ambiante de cette coupe à l'état liquide avec une faujasite, caractérisé en ce que la faujasite a un rapport Si/Al inférieur à 1,2.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la faujasite à rapport Si/Al inférieur à 1,2 est une faujasite sodique partiellement échangée par un cation alcalin différent du sodium ou un cation alcalino-terreux.
- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la faujasite à rapport Si/Al inférieur à 1,2 est partiellement

échangée au lithium.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la faujasite à rapport Si/Al inférieur à 1,2 est partiellement échangée au potassium.

5

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la faujasite à rapport Si/Al inférieur à 1,2 est partiellement échangée au calcium.

10

6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la faujasite à rapport Si/Al inférieur à 1,2 est partiellement échangée au baryum.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0307

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.6)
A	EP 0 164 905 A (KUWAIT INSTITUTE FOR SCIENTIFIC RESEARCH) * page 8, ligne 10 - ligne 13; revendications 1-21 * ---	1-5	C10G25/03
D,A	FR 2 669 242 A (CECA) * le document en entier * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 8 Avril 1997	Examineur Michiels, P
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

PPO FORM 1503 03.82 (P04C02)