



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 949 316 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
13.10.1999 Bulletin 1999/41

(51) Int Cl.⁶: C10G 45/44, C10G 49/00

(21) Numéro de dépôt: 99400740.9

(22) Date de dépôt: 25.03.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 06.04.1998 FR 9804352

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• Ambrosino, Jean-Louis
69360 Ternay (FR)

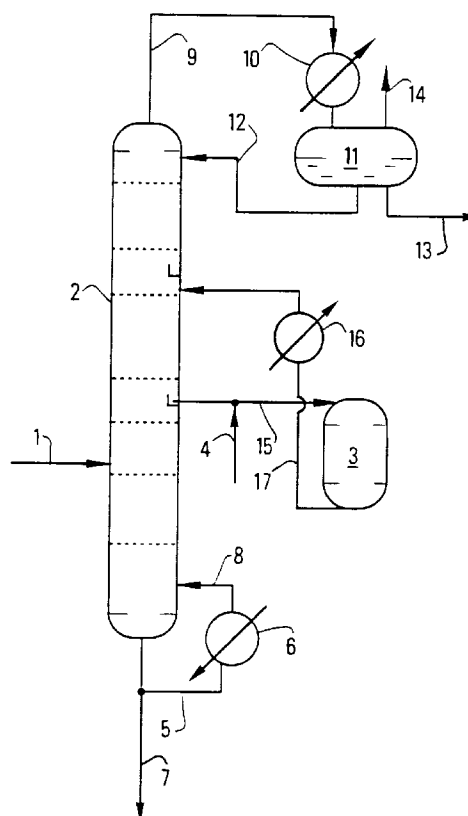
- Didillon, Blaise
92500 Rueil Malmaison (FR)
- Marache, Pierre
92500 Rueil Malmaison (FR)
- Viltard, Jean-Charles
38200 Vienne (FR)
- Witte, Gérald
78220 Viroflay (FR)

(74) Mandataire: Andreeff, François
Département Brevets,
Institut Français du Pétrole,
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil Malmaison (FR)

(54) **Procédé de conversion d'hydrocarbures par traitement dans une zone de distillation associée à une zone réactionnelle et son utilisation en hydrogénation du benzène**

(57) L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge d'hydrocarbures, tel que l'on traite ladite charge dans une zone de distillation produisant un effluent de fond et un distillat vapeur, associée à une zone réactionnelle au moins en partie externe, comprenant au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise au moins une réaction de conversion d'au moins une partie d'au moins un hydrocarbure, en présence d'un catalyseur et d'un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, la charge de la zone réactionnelle étant prélevée à la hauteur d'au moins un niveau de prélèvement et représentant au moins une partie du liquide coulant dans la zone de distillation, l'effluent de la zone réactionnelle étant au moins en partie réintroduit dans la zone de distillation à la hauteur d'au moins un niveau de réintroduction, de manière à assurer la continuité de la distillation, et de façon à soutirer de la zone de distillation un distillat et de façon à récupérer en fond de zone de distillation un effluent de fond, ledit procédé étant caractérisé en ce que la partie de l'effluent réintroduite dans la zone de distillation est à une température inférieure à la température de la charge de la zone réactionnelle prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement situé en-dessous du niveau de réintroduction. Ce procédé peut être appliqué à la réduction de la teneur en benzène d'une coupe d'hydrocarbures.

FIG.1



EP 0 949 316 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de conversion d'hydrocarbures. Le procédé selon l'invention associe une zone de distillation à une zone réactionnelle de conversion d'hydrocarbures au moins en partie externe à la zone de distillation. Ainsi ce procédé permet de convertir sélectivement des hydrocarbures séparés d'une charge d'hydrocarbures grâce à la zone de distillation.

[0002] D'une manière particulière, l'invention peut être appliquée à un procédé de réduction sélective de la teneur en composés insaturés légers (c'est-à-dire contenant au plus six atomes de carbone par molécule) dont le benzène, d'une coupe d'hydrocarbures comportant essentiellement au moins 5 atomes de carbone par molécule, sans perte sensible de l'indice d'octane, ledit procédé comprenant le passage de ladite coupe dans une zone de distillation associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation.

[0003] En effet, compte tenu de la nocivité reconnue du benzène et des oléfines, composés insaturés, la tendance générale est de réduire la teneur de ces constituants dans les essences.

[0004] Le benzène a des propriétés cancérigènes et il est par conséquent exigé de limiter au maximum toute possibilité de polluer l'air ambiant, notamment en l'excluant pratiquement des carburants automobiles. Aux Etats-Unis les carburants reformulés ne doivent pas contenir plus de 1% en volume de benzène; en Europe, il est préconisé de tendre progressivement vers cette valeur.

[0005] La teneur en benzène d'une essence est très largement dépendante de celle de la composante réformat de cette essence. Le réformat résulte d'un traitement catalytique de naphta destiné à produire des hydrocarbures aromatiques, comprenant principalement de 6 à 9 atomes de carbone dans leur molécule et dont l'indice d'octane très élevé confère à l'essence ses propriétés antidétonantes.

[0006] Pour les raisons de nocivité décrites ci-dessus, il est donc nécessaire de réduire au maximum la teneur en benzène du réformat.

[0007] Le benzène d'un réformat peut être hydrogéné en cyclohexane. Comme il est impossible d'hydrogéner sélectivement le benzène d'un mélange d'hydrocarbures contenant également du toluène et des xylènes, il est donc nécessaire de fractionner préalablement ce mélange de manière à isoler une coupe ne contenant que le benzène, qui peut alors être hydrogéné.

[0008] La demande de brevet WO 95/15934 décrit une distillation réactive qui a pour but d'hydrogéner sélectivement les dioléfines et les composés acétyléniques C2-C5. Le distillat peut être récupéré séparément des légers. La zone catalytique d'hydrogénation est totalement interne à la colonne de distillation, ce qui ne permet pas une bonne dissolution de l'hydrogène dans la charge ni de pouvoir augmenter la pression.

[0009] Il a été décrit un procédé dans lequel la zone catalytique d'hydrogénation du benzène est interne à la colonne de distillation qui sépare le benzène des autres composés aromatiques (Benzene Reduction - Kerry Rock and Gary Gildert CDTECH - 1994 Conference on Clean Air Act Implementation and Reformulated Gasoline - Oct. 94), ce qui permet de réaliser une économie d'appareillage. Il est apparu que la perte de charge au travers du ou des lit(s) catalytique(s) selon ledit procédé ne permet pas l'obtention d'un mélange intime entre la phase liquide et le flux gazeux contenant de l'hydrogène. En effet, selon ce type de technologie où la réaction et la distillation procèdent simultanément dans le même espace physique, la phase liquide descend à travers tout lit catalytique de la zone réactionnelle en écoulement ruisselant, donc en filets de liquide. La fraction gazeuse contenant la fraction de charge vaporisée et le flux gazeux contenant de l'hydrogène monte au travers dudit lit catalytique dans des colonnes de gaz. Par cette disposition, l'entropie du système est forte et la perte de charge à travers le (ou les) lit(s) catalytique(s) est faible. Par suite la façon d'opérer selon ce type de technologie ne permet pas facilement de promouvoir la dissolution de l'hydrogène dans la phase liquide comprenant le ou les composé(s) insaturé(s).

[0010] La demande de brevet de la demanderesse EP 0 781 830 A1 décrit un procédé d'hydrogénation du benzène dans lequel on utilise une colonne de distillation associée à une zone réactionnelle au moins en partie externe. On soutire de la zone de distillation la charge de la zone réactionnelle puis on réintroduit dans la zone de distillation l'effluent de la zone réactionnelle. La réaction d'hydrogénation peut aussi avoir lieu dans la zone de distillation. Ce procédé ne prévoit pas de reflux circulant dans la colonne avec pour conséquence aucune extraction de chaleur du niveau de la zone réactionnelle.

[0011] Le procédé selon la présente invention est un perfectionnement de la demande de brevet EP 0 781 830 A1 de la demanderesse dont toutes les caractéristiques sont considérées comme incluses dans la présente description.

[0012] L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge d'hydrocarbures associant une zone de distillation et une zone réactionnelle au moins en partie externe à la zone de distillation produisant un distillat vapeur et un effluent de fond. Au moins une réaction de conversion d'au moins une partie d'au moins un hydrocarbure a lieu dans une zone réactionnelle comprenant au moins un lit catalytique, en présence d'un catalyseur et d'un flux gazeux comprenant de l'hydrogène. La charge de la zone réactionnelle est prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement et représente au moins une partie du liquide coulant dans la zone de distillation, et l'effluent de la zone réactionnelle est au moins en partie réintroduit dans la zone de distillation à la hauteur d'au moins un niveau de réintroduction, de

manière à assurer la continuité de la distillation. L'invention est caractérisée en ce que la partie de l'effluent de la zone réactionnelle réintroduite dans la zone de distillation est à une température inférieure à la température de la charge de la zone réactionnelle prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement situé en-dessous du niveau de réintroduction.

[0013] En effet la demanderesse a trouvé de manière surprenante que d'effectuer au moins une circulation d'un liquide soutiré de la zone de distillation à un niveau de soutirage et réintroduit à un niveau de réintroduction situé au-dessus dudit niveau de soutirage, la température dudit liquide au niveau de réintroduction étant inférieure à la température dudit liquide au niveau de soutirage améliore les performances du procédé.

[0014] Plus particulièrement, le procédé selon la présente invention peut s'appliquer à un procédé d'hydrogénation du benzène et autres composés insaturés dans une zone d'hydrogénation associée à une zone de distillation. Dans une application particulière, le procédé selon l'invention est un procédé de traitement d'une charge, constituée en majeure partie par des hydrocarbures comportant au moins 5, de préférence entre 5 et 9 atomes de carbone par molécule, et comprenant au moins un composé insaturé, comportant des oléfines éventuelles et du benzène, tel que l'on traite ladite charge dans une zone de distillation, associée à une zone réactionnelle d'hydrogénation au moins en partie externe, comprenant au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule, c'est-à-dire comprenant jusqu'à six (inclus) atomes de carbone par molécule, et contenus dans la charge, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'un flux gazeux comprenant, de préférence en majeure partie, de l'hydrogène, la charge de la zone réactionnelle étant prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement et représentant au moins une partie, de préférence la majeure partie, du liquide coulant dans la zone de distillation, l'effluent de la zone réactionnelle étant au moins en partie, de préférence en majeure partie, réintroduit dans la zone de distillation à la hauteur d'au moins un niveau de réintroduction, de manière à assurer la continuité de la distillation, et de façon à sortir finalement un distillat très appauvri en composés insaturés, ledit procédé étant caractérisé en ce que la partie de l'effluent de la zone réactionnelle réintroduite dans la zone de distillation est à une température inférieure à la température de la charge de la zone réactionnelle d'hydrogénation prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement situé en-dessous du niveau de réintroduction.

[0015] L'application du procédé selon l'invention à l'hydrogénation du benzène et autres composés insaturés permet de produire à partir d'un réformat brut, un réformat appauvri en benzène ou, si nécessaire, quasi totalement épuré de benzène ainsi que d'autres hydrocarbures insaturés contenant au plus six atomes de carbone par molécule tels que les oléfines légères.

[0016] Le procédé selon l'invention permet de diminuer le taux de reflux (rapport du débit massique du reflux mesuré en tête de colonne sur le débit massique d'alimentation de la zone de distillation) de la zone de distillation et ainsi d'obtenir une réduction de la taille de la zone de distillation avec une conversion en hydrocarbures supérieure ou égale à celle obtenue avec les procédés selon l'art antérieur. De plus le procédé selon la présente invention permet de diminuer la surface totale d'échange de chaleur nécessaire par rapport aux procédés de l'art antérieur. Le procédé selon l'invention est caractérisé par la création d'un reflux circulant intermédiaire. Ce reflux circulant est créé par la réintroduction à un niveau de réintroduction situé au-dessus du niveau de soutirage d'au moins un liquide à une température plus basse que la température dudit liquide au niveau de soutirage de la zone de distillation.

[0017] Ainsi on refroidit du liquide soutiré de la zone de distillation et on réintroduit le liquide à une température inférieure à la température dudit liquide au niveau de soutirage afin de créer un reflux circulant dans la zone de distillation.

[0018] Le liquide soutiré au niveau de la zone de distillation à un niveau de soutirage et réintroduit à un niveau de réintroduction situé au-dessus dudit niveau de soutirage, la température dudit liquide au niveau de réintroduction étant inférieure à la température dudit liquide au niveau de soutirage est le liquide qui sert de charge à la zone réactionnelle.

[0019] Le refroidissement peut être effectué avant l'entrée de la charge dans la zone réactionnelle ou à la sortie de la zone réactionnelle avant la réintroduction dans la zone de distillation.

[0020] De manière préférée, la température du liquide au niveau de réintroduction est inférieure d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 15°C et de manière encore plus préférée d'au moins 18°C, à la température dudit liquide au niveau de soutirage de la zone de distillation.

[0021] Le niveau de réintroduction de l'effluent de la zone réactionnelle externe est généralement situé sensiblement au-dessous ou sensiblement au-dessus ou sensiblement à la même hauteur d'au moins un niveau de prélèvement, de préférence dudit niveau de prélèvement de la charge à convertir. Pour le prélèvement vers la zone réactionnelle permettant d'établir le reflux circulant par le refroidissement de la charge ou de l'effluent de la zone réactionnelle, le niveau de réintroduction est situé au dessus du niveau de prélèvement.

[0022] Dans une mise en oeuvre préférée le niveau de réintroduction est situé au moins 2 plateaux théoriques au-dessus du niveau de prélèvement et de manière encore plus préférée, le niveau de réintroduction de la charge est situé à au moins 4 plateaux théoriques au dessus du niveau de soutirage de ladite charge.

[0023] La zone de distillation comprend généralement au moins une colonne munie d'au moins un interne de distillation choisi dans le groupe formé par les plateaux, les garnissages en vrac et les garnissages structurés, ainsi qu'il est connu de l'homme du métier, tel que l'efficacité globale totale est au moins égale à cinq étages théoriques.

[0024] Dans les cas connus de l'homme du métier où la mise en oeuvre d'une seule colonne peut poser des problèmes, on préfère alors scinder ladite zone de façon à utiliser finalement au moins deux colonnes qui, mises bout à bout, réalisent ladite zone.

[0025] La charge de l'unité est introduite dans la zone de distillation à au moins un niveau d'introduction situé en-dessous du niveau de soutirage du liquide vers la zone réactionnelle, généralement à un niveau de 10 à 40 plateaux théoriques et de préférence de 15 à 25 plateaux théoriques en-dessous du niveau de soutirage du liquide vers ladite zone réactionnelle, ledit niveau de soutirage considéré étant le plus bas.

[0026] La zone réactionnelle comprend généralement au moins un lit catalytique d'hydrogénation, de préférence de 1 à 4 lit(s) catalytique(s) ; dans le cas où au moins deux lits catalytiques se trouvent incorporés dans la zone de distillation, ces deux lits sont éventuellement séparés par au moins un interne de distillation.

[0027] Dans un cas particulier d'application du procédé selon l'invention à la réduction de la teneur en benzène d'une coupe d'hydrocarbures, la zone réactionnelle d'hydrogénation réalise au moins partiellement l'hydrogénation du benzène présent dans la charge, généralement de telle façon que la teneur en benzène du distillat liquide soit au maximum égale à une certaine teneur, et ladite zone réactionnelle réalise au moins en partie, de préférence en majeure partie, l'hydrogénation de tout composé insaturé comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et différent du benzène, éventuellement présent dans la charge.

[0028] La zone réactionnelle est au moins en partie externe à la zone de distillation. Généralement, le procédé selon l'invention comprend de 1 à 6, de préférence de 1 à 4 niveau(x) de prélèvement qui alimente(nt) la partie externe de la zone réactionnelle. Une partie de la partie externe de la zone réactionnelle qui est alimentée par un niveau de prélèvement donné, si la partie externe de la zone réactionnelle comprend au moins deux niveaux de prélèvement, comprend généralement au moins un réacteur, de préférence un seul réacteur.

[0029] Le reflux circulant de la zone de distillation créé par un refroidissement d'au moins un liquide en circulation soutiré de la zone de distillation et réintroduit à une température inférieure, est mis en oeuvre par au moins un moyen de refroidissement, par exemple par au moins un échangeur de chaleur.

[0030] Le réacteur étant au moins en partie externe, on prélève un débit de liquide égal, supérieur ou inférieur au trafic liquide de la zone de distillation située en-dessous du niveau de soutirage de la charge à convertir.

[0031] Dans le cas particulier de la réduction de la teneur en benzène d'une coupe d'hydrocarbures, le débit de liquide prélevé dépend de la charge. Pour des charges à teneur en benzène plutôt élevée, par exemple à une teneur supérieure à environ 3 % en volume, le débit de liquide prélevé est de préférence égal ou supérieur au trafic liquide de la zone de distillation située en-dessous du niveau de soutirage.

[0032] Pour des charges à teneur en benzène plutôt faible par exemple à une teneur inférieure à environ 3 % en volume, le débit de liquide prélevé est de préférence égal ou inférieur au trafic liquide de la zone de distillation située en-dessous du niveau de soutirage.

[0033] Le procédé selon l'invention permet de convertir une grande partie du (ou des) composé(s) à convertir à l'extérieur de la zone de distillation éventuellement sous des conditions de pression absolue et/ou de température différente à celle utilisées dans la zone de distillation. De plus, la conversion dans une zone réactionnelle au moins en partie externe à la zone de distillation permet de créer un reflux circulant dans la zone de distillation, par refroidissement du liquide soutiré de la zone de distillation pour être converti à l'extérieur.

[0034] Le procédé selon l'invention est tel que l'écoulement du liquide à convertir est généralement co-courant à l'écoulement du flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour tout lit catalytique de la partie externe de la zone réactionnelle.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, la zone réactionnelle est en totalité externe à la zone de distillation. Dans le cas où la partie externe de la zone réactionnelle comporte au moins deux lits catalytiques, chaque lit catalytique est alimenté par un seul niveau de prélèvement, de préférence associé à un seul niveau de réintroduction, ledit niveau de prélèvement étant distinct du niveau de prélèvement qui alimente l'(es) autre(s) lit(s) catalytique(s).

[0036] Selon un mode de réalisation de l'invention, le distillat liquide est récupéré directement par soutirage de la zone de distillation. Ce mode de réalisation est mis en oeuvre par la dissociation du niveau de prélèvement du distillat liquide d'avec le niveau de prélèvement du distillat vapeur, le distillat liquide étant prélevé à au moins un niveau de prélèvement en-dessous du niveau de prélèvement du distillat vapeur. Ainsi le produit recherché est récupéré comme distillat liquide stabilisé. Dans le cas de l'hydrogénation du benzène, le distillat liquide stabilisé est débarrassé de la majeure partie de l'hydrogène en excès et des gaz légers contenant essentiellement des hydrocarbures ayant au plus 5 atomes de carbone et une très faible quantité d'hydrocarbures plus lourds. De plus cette récupération du distillat vapeur distincte permet d'éliminer par le distillat gazeux les gaz autres que l'hydrogène présents dans le flux gazeux comprenant en majeure partie de l'hydrogène introduit pour effectuer la réaction de conversion. Le niveau de récupération du distillat liquide stabilisé est généralement situé au-dessus ou au-dessous ou sensiblement à la même hauteur d'au moins un niveau de réintroduction de la charge convertie au moins en partie dans la zone réactionnelle externe.

[0037] Pour la réalisation de l'hydrogénation selon l'application particulière du procédé de l'invention, le rapport mo-

laire théorique d'hydrogène nécessaire pour la conversion désirée du benzène est de 3. La quantité d'hydrogène distribuée avant ou dans la zone d'hydrogénation est éventuellement en excès par rapport à cette stoechiométrie, et ce d'autant plus que l'on doit hydrogéner, en plus du benzène présent dans la charge, au moins partiellement tout composé insaturé comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et présent dans ladite charge.

[0038] De manière générale, l'hydrogène en excès, si il en existe, peut être avantageusement récupéré par exemple selon l'une des techniques décrites ci-après. Selon une première technique, l'hydrogène en excès qui sort de la zone réactionnelle est récupéré soit directement au niveau de l'effluent à la sortie de la zone réactionnelle, soit dans le distillat gazeux de la zone de distillation, puis comprimé et réutilisé dans ladite zone réactionnelle afin de créer un reflux. Selon une seconde technique, l'hydrogène en excès qui sort de la zone réactionnelle est récupéré, puis injecté en amont des étapes de compression associées à une unité de réformage catalytique, en mélange avec de l'hydrogène provenant de ladite unité, ladite unité opérant de préférence à basse pression, c'est-à-dire généralement une pression absolue inférieure à 0,8 MPa.

[0039] L'hydrogène, compris dans le flux gazeux, utilisé par exemple dans le procédé particulier de l'invention pour l'hydrogénation des composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule, peut provenir de toutes sources produisant de l'hydrogène à au moins 50 % volume de pureté, de préférence au moins 80 % volume de pureté et de façon encore plus préférée au moins 90 % volume de pureté. Par exemple, on peut citer l'hydrogène provenant des procédés de réformage catalytique, de méthanation, de P.S.A. (adsorption par alternance de pression), de génération électrochimique ou de vapocraquage.

[0040] Un des modes de réalisation préférés du procédé selon l'invention, indépendant ou non des modes de réalisation précédents, est tel que l'effluent de fond de la zone de distillation est mélangé au moins en partie au distillat liquide. Dans le cas de l'hydrogénation du benzène d'une coupe d'hydrocarbures, le mélange ainsi obtenu peut, être utilisé comme carburant soit directement, soit par incorporation aux fractions carburants.

[0041] Lorsque la zone réactionnelle est en partie interne à la zone de distillation, les conditions opératoires de la partie de la zone réactionnelle interne à la zone de distillation sont liées aux conditions opératoires de la distillation. La distillation est réalisée sous une pression absolue généralement comprise entre 0,1 MPa et 2,5 MPa avec un taux de reflux compris entre 0,1 et 20. La température de la zone de distillation est comprise entre 10 et 300°C. De manière générale, le liquide soumis à la conversion est mélangé à un flux gazeux comprenant de l'hydrogène dont le débit est au moins égal à la stoechiométrie des réactions de conversion réalisées et au plus égal au débit correspondant à 10 fois la stoechiométrie. Dans la partie externe de la zone réactionnelle, le catalyseur est disposé dans tout lit catalytique suivant toute technologie connue de l'homme du métier dans des conditions opératoires (température, pression...) indépendantes ou non, de préférence indépendantes, des conditions opératoires de la zone de distillation. Dans la partie de la zone réactionnelle externe à la zone de distillation, les conditions opératoires sont généralement les suivantes. La pression absolue requise est généralement comprise entre 0,1 et 6 MPa. La température opératoire est généralement comprise entre 30 et 400°C. La vitesse spatiale au sein de ladite zone réactionnelle, calculée par rapport au catalyseur, est généralement comprise entre 0,5 et 60 h⁻¹. Le débit d'hydrogène correspondant à la stoechiométrie des réactions de conversion réalisées est compris entre 1 et 10 fois ladite stoechiométrie.

[0042] Dans le cas particulier du procédé de réduction de la teneur en benzène d'une coupe d'hydrocarbures, les conditions opératoires sont les suivantes. Lorsque la zone d'hydrogénation est en partie interne à la zone de distillation, les conditions opératoires de la partie de la zone d'hydrogénation interne à la zone de distillation sont liées aux conditions opératoires de la distillation. La distillation est réalisée sous une pression absolue généralement comprise entre 0,2 et 2 MPa, de préférence entre 0,4 et 1 MPa, avec un taux de reflux compris entre 0,1 et 10, et de préférence compris entre 0,2 et 1. La température de tête de zone est comprise généralement entre 30 et 180°C et la température de fond de zone est comprise généralement entre 120 et 280°C. La réaction d'hydrogénation est conduite dans des conditions qui sont le plus généralement intermédiaires entre celles établies en tête et en fond de zone de distillation, à une température comprise entre 100 et 200°C, et de préférence comprise entre 120 et 180°C, et à une pression absolue comprise entre 0,2 et 3 MPa, de préférence entre 0,4 et 2 MPa. Le liquide soumis à l'hydrogénation est mélangé à un flux gazeux comprenant de l'hydrogène dont le débit dépend de la concentration en benzène dans ledit liquide et, plus généralement, des composés insaturés comportant au plus six atomes de carbone par molécule de la charge de la zone de distillation. Le débit d'hydrogène est généralement au moins égal au débit correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation réalisées (hydrogénation du benzène et des autres composés insaturés comportant au plus six atomes de carbone par molécule, compris dans la charge d'hydrogénation) et au plus égal au débit correspondant à 10 fois la stoechiométrie, de préférence compris entre 1 et 6 fois la stoechiométrie, de manière encore plus préférée compris entre 1 et 3 fois la stoechiométrie. Dans la partie de la zone d'hydrogénation externe à la zone de distillation, les conditions opératoires sont généralement les suivantes. La pression absolue requise pour cette étape d'hydrogénation est généralement comprise entre 0,1 et 6 MPa, de préférence entre 0,2 et 5 MPa et de façon encore plus préférée entre 0,5 et 3,5 MPa. La température opératoire de la zone d'hydrogénation est généralement comprise entre 100 et 400 °C, de préférence entre 120 et 350 °C et de façon préférée entre 140 et 320 °C. La vitesse spatiale au sein de ladite zone d'hydrogénation, calculée par rapport au catalyseur, est généralement comprise entre

1 et 60 et plus particulièrement entre 1 et 40 h⁻¹ (débit volumique de charge par volume de catalyseur). Le débit d'hydrogène correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation réalisées est compris entre 1 et 10 fois ladite stoechiométrie, de préférence entre 1 et 6 fois ladite stoechiométrie et de façon encore plus préférée entre 1 et 3 fois ladite stoechiométrie. Mais les conditions de température et de pression absolue peuvent aussi, dans le cadre du procédé de la présente invention, être comprises entre celles qui sont établies en tête et en fond de zone de distillation.

[0043] On désigne par taux de reflux au sens de la présente description, le rapport du débit massique du reflux mesuré en tête de colonne sur le débit massique d'alimentation de la colonne.

[0044] Dans le cas particulier où la zone réactionnelle est une zone d'hydrogénation du benzène et d'oléfines éventuelles, le catalyseur utilisé dans la zone d'hydrogénation comprend généralement au moins un métal choisi dans le groupe VIII, choisi de préférence dans le groupe formé par le nickel et le platine, utilisé tel quel ou de préférence déposé sur un support. Le métal doit généralement se trouver sous forme réduite au moins pour 50 % en poids de sa totalité. Mais tout autre catalyseur d'hydrogénation connu de l'homme du métier peut également être choisi.

[0045] Dans le cas de l'utilisation du nickel, la proportion de nickel par rapport au poids total de catalyseur est comprise entre 5 et 70 %, plus particulièrement entre 10 et 70 % et de façon préférée entre 15 et 65 %. De plus, on utilise généralement un catalyseur tel que la taille moyenne des cristallites de nickel est inférieure à 100.10⁻¹⁰ m, de préférence inférieure à 80.10⁻¹⁰ m, de façon encore plus préférée inférieure à 60.10⁻¹⁰ m.

[0046] Le support est généralement choisi dans le groupe formé par l'alumine, les silice-alumines, la silice, les zéolithes, le charbon actif, les argiles, les ciments alumineux, les oxydes de terres rares et les oxydes alcalino-terreux, seuls ou en mélange. On utilise de préférence un support à base d'alumine ou de silice, de surface spécifique comprise entre 30 et 300 m²/g, de préférence entre 90 et 260 m²/g.

[0047] Les figures 1 et 2 constituent chacune une illustration d'une possibilité de réalisation du procédé selon l'invention. Les dispositifs similaires sont représentés par les mêmes chiffres sur toutes les figures.

[0048] La première réalisation du procédé est représentée sur la figure 1. La charge d'hydrocarbures est envoyée dans une colonne 2 par la ligne 1. Ladite colonne contient des internes de distillation, qui sont par exemple dans le cas représenté sur la figure 1 des plateaux ou du garnissage, représentés en partie par des traits pointillés sur ladite figure.

[0049] En pied de colonne, la fraction la moins volatile du réformat, est récupérée par la ligne 5, une partie est rebouillie dans l'échangeur 6 et une partie est évacuée par la ligne 7. La vapeur de rebouillage est réintroduite dans la colonne par la ligne 8. En tête de colonne, la vapeur d'hydrocarbures légers est envoyée par la ligne 9 dans un condenseur 10 puis dans un ballon 11 où intervient une séparation entre une phase liquide et une phase vapeur constituée principalement par l'hydrogène éventuellement en excès. La phase vapeur est évacuée du ballon par la ligne 14. La phase liquide du ballon 11 est renvoyée pour partie, par la ligne 12, en tête de colonne pour en assurer le reflux tandis que l'autre partie constitue le distillat liquide qui est évacué par la ligne 13.

[0050] Au moyen d'un plateau de soutirage disposé dans la zone de distillation, on soutire par la ligne 15 un liquide que l'on envoie en tête d'un réacteur 3, après adjonction d'hydrogène par la ligne 4. L'effluent du réacteur est refroidi dans l'échangeur 16 puis recyclé à la colonne par la ligne 17.

[0051] Selon un second mode de réalisation du procédé, représenté sur la figure 2, le procédé est le même que celui décrit dans la figure 1 à la différence que l'on extrait le distillat liquide stabilisé directement de la colonne par la ligne 18 et non plus par la ligne 13.

EXEMPLES

[0052] Les exemples qui suivent illustrent une application particulière de l'invention, c'est-à-dire la réduction sélective en benzène d'une coupe d'hydrocarbures. Ils sont réalisés par simulation numérique à l'aide du logiciel PRO/II® de la société Simulation Sciences Incorporated.

Exemple 1 : (comparatif)

[0053] L'unité est telle que représentée sur la figure 1 mais sans refroidissement après le réacteur d'hydrogénation.

[0054] On utilise une colonne de distillation métallique de diamètre 3,81 m, la colonne comporte de la tête vers le pied 45 plateaux théoriques qui sont numérotés de haut en bas (y compris le condenseur et le rebouilleur).

La puissance de rebouillage est de 15660 kw.

La pression absolue du ballon de reflux est de 0,5 Mpa.

Le taux de reflux est de 0,82.

Le rapport molaire hydrogène sur benzène est de 2,74.

[0055] La réaction d'hydrogénation est totalement externe et on utilise un réacteur situé à l'extérieur de la colonne de distillation qui contient 12 m³ de catalyseur au nickel vendu par la Société PROCATALYSE sous la référence LD746.

[0056] La charge pour la colonne est injectée par la ligne 1 au plateau 33. La charge pour le réacteur 3 est soutirée au plateau 12 via la ligne 15 à une température de 150°C. L'hydrogène est introduit par la ligne 4, avant d'entrer dans le réacteur fonctionnant en écoulement descendant et sous 1,5 MPa de pression absolue. L'effluent du réacteur 3 est ré-injecté dans la colonne via la ligne 17 au plateau 8 à une température de 182°C. Le distillat liquide appauvri en composés insaturés est soutiré en tête de colonne.

[0057] Les compositions simulées des fractions réformat léger (13), vapeur de purge (14) et réformat lourd (7) sont indiquées dans le tableau 1.

[0058] Les performances du procédé sont indiquées dans le tableau 5.

Exemple 2 : (selon l'invention)

[0059] L'unité de l'exemple 2 est représenté à la figure 1 annexée au texte de la présente demande et comporte un moyen de refroidissement de la charge hydrogénée dans le réacteur extérieur.

[0060] On utilise une colonne de distillation métallique de diamètre 3,50 m, la colonne comportant de la tête vers le pied 45 plateaux théoriques qui sont numérotés de haut en bas (y compris le condenseur et le rebouilleur).

La puissance de rebouillage est de 15660 kw.

La pression absolue du ballon de reflux est de 0,5 Mpa.

Le taux de reflux est de 0,40.

Le rapport molaire hydrogène sur benzène est de 2,84.

[0061] La réaction d'hydrogénation est totalement externe et on utilise un réacteur situé à l'extérieur de la colonne de distillation qui contient 12 m³ de catalyseur au nickel vendu par la Société PROCATALYSE sous la référence LD746.

[0062] La charge pour la colonne est injectée par la ligne 1 au plateau 33. La charge pour le réacteur 3 est soutirée au plateau 12 via la ligne 15 à une température de 148°C. L'hydrogène est introduit par la ligne 4, avant d'entrer dans le réacteur fonctionnant en écoulement descendant et sous 1,5 MPa de pression absolue. L'effluent du réacteur 3 passe dans un refroidisseur 16 puis est ré-injecté dans la colonne via la ligne 17 au plateau 8 à une température de 115°C, le distillat liquide appauvri en composés insaturés est soutiré en tête de colonne.

[0063] Les compositions simulées des fractions réformat léger (13), vapeur de purge (14) et réformat lourd (7) sont indiquées dans le tableau 2.

[0064] Les performances du procédé sont indiquées dans le tableau 5.

Exemple 3 : (comparatif)

[0065] Le procédé possède une configuration avec soutirage d'un distillat liquide stabilisé en dessous du soutirage d'un distillat vapeur mais sans reflux circulant. L'unité est représentée sur la figure 2 mais sans le refroidissement de la charge hydrogénée.

[0066] On utilise une colonne de distillation métallique de diamètre 3,35 m, la colonne comporte de la tête vers le pied 45 plateaux théoriques qui sont numérotés de haut en bas (y compris le condenseur et le rebouilleur).

La puissance de rebouillage est de 12350 kw.

La pression absolue du ballon de reflux est de 0,5 Mpa.

Le taux de reflux est de 0,92.

Le rapport molaire hydrogène sur benzène est de 2,91.

La surface d'échange du condenseur en tête de zone de distillation 10 est de 1510 m².

[0067] La réaction d'hydrogénation est totalement externe et on utilise un réacteur situé à l'extérieur de la colonne de distillation qui contient 20,4 m³ de catalyseur au nickel vendu par la Société PROCATALYSE sous la référence LD746.

[0068] La charge pour la colonne est injectée par la ligne 1 au plateau 33. La charge pour le réacteur 3 est soutirée au plateau 12 via la ligne 15 à une température de 133°C. L'hydrogène est introduit par la ligne 4, avant d'entrer dans le réacteur fonctionnant en écoulement descendant et sous 1,5 MPa de pression absolue. L'effluent du réacteur 3 est ré-injecté dans la colonne via la ligne 17 au plateau 8 à une température de 167°C. Le distillat liquide appauvri en composés insaturés est soutiré au plateau 6.

[0069] Les compositions simulées des fractions réformat léger (18), vapeur de purge (14) et réformat lourd (7) sont indiquées dans le tableau 3.

[0070] Les performances du procédé sont indiquées dans le tableau 5.

Exemple 4 : (selon l'invention)

[0071] L'unité représentée par la figure 2 comporte un système de refroidissement de l'effluent de la zone d'hydrogénation.

[0072] On utilise une colonne de distillation métallique de diamètre 3,05 m, la colonne comporte de la tête vers le pied 45 plateaux théoriques qui sont numérotés de haut en bas (y compris le condenseur et le rebouilleur).

La puissance de rebouillage est de 12350 kw.

La pression absolue du ballon de reflux est de 0,5 MPa.

Le taux de reflux est de 0,23.

Le rapport molaire hydrogène sur benzène est de 2,91.

La surface d'échange de chaleur du condenseur en tête de zone de distillation 10 est de 385 m² et la surface de l'échangeur situé après la zone de réaction 16 est de 406 m².

[0073] La réaction d'hydrogénation est totalement externe et on utilise un réacteur situé à l'extérieur de la colonne de distillation qui contient 20,4 m³ de catalyseur au nickel vendu par la Société PROCATALYSE sous la référence LD746.

[0074] La charge pour la colonne est injectée par la ligne 1 au plateau 33. La charge pour le réacteur 3 est soutirée au plateau 12 via la ligne 15 à une température de 132°C. L'hydrogène est introduit par la ligne 4, avant d'entrer dans le réacteur fonctionnant en écoulement descendant et sous 1,5 MPa de pression absolue. Lieffluent du réacteur 3 refroidi dans un refroidisseur 16 puis est ré-injecté dans la colonne via la ligne 17 au plateau 8 à une température de 114°C. L'effluent appauvri en composés insaturés est soutiré au niveau du plateau 6.

[0075] Les compositions simulées des fractions réformat léger (18), vapeur de purge (14) et réformat lourd (7) sont indiquées dans le tableau 4.

[0076] Les performances du procédé sont indiquées dans le tableau 5.

Exemple 5

[0077] Les performances des procédés décrits dans les exemples 1 à 4 sont résumées dans le tableau 5.

[0078] Le procédé selon l'invention tel que décrit dans les exemples 2 et 4 permet avec une conversion du benzène égale ou supérieure à celle des procédés de l'art antérieur tels que décrits dans les exemples 1 et 2, de diminuer fortement le taux de reflux dans la colonne avec pour conséquence une diminution de la taille de la colonne (diamètre).

[0079] L'exemple 2 montre que le procédé selon l'invention permet une conversion du benzène supérieure à celle obtenue avec la mise en oeuvre selon l'exemple 1.

[0080] L'exemple 4 montre que la surface d'échange nécessaire est inférieure dans le procédé selon la présente invention, à celle que l'on doit utiliser dans le cas d'une mise en oeuvre selon l'exemple 3.

[0081] Enfin, le procédé selon la présente invention permet de travailler avec une colonne de circonférence inférieure à celle des procédés de l'art antérieur.

[0082] L'adjonction de la zone de stabilisation telle que décrite dans l'exemple 4 par rapport au mode de fonctionnement décrit dans les exemples 1 et 2 améliore les performances en termes d'élimination du benzène et de puissance de rebouillage.

Tableau 1

Composition et débit de la charge et des effluents pour l'exemple 1					
Corps/Kmoles/h	charge	H2	Purge Vapeur	Réformat Léger	Réformat Lourd
H2	0,00	210,52	9,32	1,00	0,00
méthane	0,00	8,07	5,33	2,74	0,00
éthane	0,00	6,46	2,15	4,31	0,00
propane	0,00	3,69	0,45	3,24	0,00
butanes	18,00	1,84	0,91	18,93	0,00
iso pentanes	63,54		1,48	62,05	0,00
normal pentanes	46,43		0,88	46,36	0,00
diméthylbutanes	18,50		0,19	18,31	0,00
autres paraffines C6	109,27		0,82	111,10	0,02
paraffines C7	60,75		0,10	34,06	27,00
paraffines C8	7,46		0,00	0,00	7,46
paraffines C9+	3,47		0,00	0,00	3,47

EP 0 949 316 A1

Tableau 1 (suite)

Composition et débit de la charge et des effluents pour l'exemple 1					
Corps/Kmoles/h	charge	H2	Purge Vapeur	Réformat Léger	Réformat Lourd
cyclopentane	2,99		0,04	2,95	0,00
méthylcyclopentane	5,00		0,03	4,95	0,03
Cyclohexane	0,83		0,27	64,11	0,18
méthylcyclohexane	4,50		0,00	0,05	6,17
naphtènes C8	0,62		0,00	0,00	0,62
Pentènes	2,37		0,04	1,51	0,00
hexènes	3,32		0,01	0,65	0,00
heptènes	1,60		0,00	0,00	1,17
Benzène	76,77		0,06	9,51	3,50
Toluène	331,01		0,00	0,00	329,29
Aromatiques C8	371,99		0,00	0,00	371,99
Aromatiques C9	165,74		0,00	0,00	165,74
Aromatiques C10	24,49		0,00	0,00	24,49
total kmol/h	1318,64	230,58	22,08	385,83	941,11

Tableau 2

Composition et débit de la charge et des effluents pour l'exemple 2					
Corps/Kmoles/h	charge	H2	Purge Vapeur	Réformat Léger	Réformat Lourd
H2	0,00	218,24	10,41	1,02	0,00
methane	0,00	8,37	5,71	2,66	0,00
ethane	0,00	6,69	2,38	4,31	0,00
propane	0,00	3,82	0,51	3,32	0,00
butanes	18,00	1,91	1,00	18,91	0,00
iso pentanes	63,54		1,63	61,91	0,00
normal pentanes	46,43		0,97	46,32	0,00
diméthylbutanes	18,50		0,21	18,29	0,00
autres paraffines C6	109,27		0,90	111,17	0,02
paraffines C7	60,75		0,11	34,24	26,80
paraffines C8	7,46		0,00	0,00	7,46
paraffines C9+	3,47		0,00	0,00	3,47
cyclopentane	2,99		0,04	2,95	0,00
méthylcyclopentane	5,00		0,03	4,95	0,03
Cyclohexane	0,83		0,31	66,42	0,19
méthylcyclohexane	4,50		0,00	0,06	5,93
naphtènes C8	0,62		0,00	0,00	0,62
Pentènes	2,37		0,04	1,46	0,00
hexènes	3,32		0,00	0,49	0,00

EP 0 949 316 A1

Tableau 2 (suite)

Composition et débit de la charge et des effluents pour l'exemple 2					
Corps/Kmoles/h	charge	H2	Purge Vapeur	Réformat Léger	Réformat Lourd
heptènes	1,60		0,00	0,00	1,17
Benzène	76,77		0,05	7,15	3,5
Toluène	331,01		0,00	0,00	329,52
Aromatiques C8	371,99		0,00	0,00	371,99
Aromatiques C9	165,74		0,00	0,00	165,74
Aromatiques C10	24,49		0,00	0,00	24,49
total	1318,64	239,04	24,32	385,62	940,93

Tableau 3

Composition et débits de la charge et des effluents pour l'exemple 3					
Corps/Kmoles/h	charge	H2	Purge Vapeur	Réformat Léger	Réformat Lourd
H2	0,00	223,86	10,17	0,00	0,00
methane	0,00	8,58	8,58	0,00	0,00
ethane	0,00	6,87	6,87	0,00	0,00
propane	0,00	3,92	3,90	0,02	0,00
butanes	18,00	1,96	15,79	4,16	0,00
iso pentanes	63,54		5,67	57,87	0,00
normal pentanes	46,43		1,91	46,37	0,00
diméthylbutanes	18,50		0,05	18,45	0,00
autres paraffines C6	109,27		0,07	112,47	0,03
paraffines C7	60,75		0,00	41,97	19,33
paraffines C8	7,46		0,00	0,00	7,46
paraffines C9+	3,47		0,00	0,00	3,47
cyclopentane	2,99		0,02	2,97	0,00
méthylcyclopentane	5,00		0,00	4,96	0,04
Cyclohexane	0,83		0,00	69,24	0,12
méthylcyclohexane	4,50		0,00	0,44	4,85
naphtènes C8	0,62		0,00	0,00	0,62
Pentènes	2,37		0,04	0,47	0,00
hexènes	3,32		0,00	0,01	0,00
heptènes	1,60		0,00	0,01	1,05
Benzène	76,77		0,00	1,15	7,09
Toluène	331,01		0,00	0,01	330,22
Aromatiques C8	371,99		0,00	0,00	371,99
Aromatiques C9	165,74		0,00	0,00	165,74
Aromatiques C10	24,49		0,00	0,00	24,49
total kmol/h	1318,64	245,20	53,08	360,58	936,48

Tableau 4

Composition et débits de la charge et des effluents pour l'exemple 4					
Corps/Kmoles/h	charge	H2	Purge Vapeur	Réformat Léger	Réformat Lourd
H2	0,00	223,67	9,94	0,00	0,00
methane	0,00	8,57	8,56	0,01	0,00
ethane	0,00	6,86	6,83	0,03	0,00
propane	0,00	3,92	3,80	0,12	0,00
butanes	18,00	1,96	14,04	5,92	0,00
iso pentanes	63,54		5,71	57,83	0,00
normal pentanes	46,43		1,94	46,35	0,00
diméthylbutanes	18,50		0,05	18,45	0,00
autres paraffines C6	109,27		0,08	112,46	0,03
paraffines C7	60,75		0,00	41,93	19,36
paraffines C8	7,46		0,00	0,00	7,46
paraffines C9+	3,47		0,00	0,00	3,47
cyclopentane	2,99		0,02	2,97	0,00
méthylcyclopentane	5,00		0,00	4,96	0,04
Cyclohexane	0,83		0,00	69,27	0,12
méthylcyclohexane	4,50		0,00	0,44	4,84
naphènes C8	0,62		0,00	0,00	0,62
Pentènes	2,37		0,04	0,46	0,00
hexènes	3,32		0,00	0,01	0,00
heptènes	1,60		0,00	0,01	1,05
Benzène	76,77		0,00	1,13	7,09
Toluène	331,01		0,00	0,01	330,22
Aromatiques C8	371,99		0,00	0,00	371,99
Aromatiques C9	165,74		0,00	0,00	165,74
Aromatiques C10	24,49		0,00	0,00	24,49
total kmol/h	1318,64	244,99	51,01	362,35	936,53

Tableau 5: Performances des procédés

exemple	1	2
RVP MPa	0,41	0,41
Benzene %vol,	0,71	0,59
Q rebouillage kw	15660	15660
volume catalyseur m ³	12,	12,
taux de reflux	0,82	0,40
diamètre colonne m	3,81	3,50

exemple	3	4
RVP MPa	0,06	0,06
Benzene %vol,	0,46	0,46
Q rebouillage kw	12350	12350
volume catalyseur m ³	20,4	20,4
surface d'échange chaleur m ²	1510	791
taux de reflux	0,92	0,23
diamètre colonne m	3,35	3,05

Revendications

- Procédé de conversion d'une charge d'hydrocarbures, tel que l'on traite ladite charge dans une zone de distillation produisant un effluent de fond et un distillat vapeur, associée à une zone réactionnelle au moins en partie externe, comprenant au moins un lit catalytique, dans laquelle on réalise au moins une réaction de conversion d'au moins une partie d'au moins un hydrocarbure, en présence d'un catalyseur et d'un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, la charge de la zone réactionnelle étant prélevée à la hauteur d'au moins un niveau de prélèvement et représentant au moins une partie du liquide coulant dans la zone de distillation, l'effluent de la zone réactionnelle étant au moins en partie réintroduit dans la zone de distillation à la hauteur d'au moins un niveau de réintroduction, de manière à assurer la continuité de la distillation, ledit procédé étant caractérisé en ce que la partie de l'effluent de la zone réactionnelle réintroduite dans la zone de distillation est amenée à une température inférieure à la température de la charge de la zone réactionnelle prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement situé en-dessous du niveau de réintroduction.
- Procédé selon la revendication 1 tel que la partie de l'effluent réintroduite dans la zone de distillation est amenée à une température inférieure d'au moins 10°C à la température de la charge de la zone réactionnelle prélevée à la hauteur du niveau de prélèvement situé en-dessous du niveau de réintroduction.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 comprenant un seul niveau de prélèvement de la charge de la zone réactionnelle.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le niveau de réintroduction de l'effluent de la zone réactionnelle est au moins le deuxième plateau théorique au-dessus du niveau de prélèvement de la charge de la zone réactionnelle.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel on soutire en outre un distillat sous forme liquide et stabilisé à la hauteur d'au moins un niveau de soutirage, ledit niveau étant situé en-dessous du niveau de soutirage dudit distillat vapeur et au-dessus du niveau de prélèvement de la charge de la zone réactionnelle.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la zone réactionnelle est en totalité externe à la zone de distillation.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 tel que la distillation est réalisée sous une pression absolue comprise entre 0,1 et 2,5 MPa, avec un taux de reflux compris entre 0,1 et 20 et à une température comprise entre 10 et 300°C.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 tel que, pour la partie de la réaction de conversion externe à la zone de distillation, la pression absolue requise pour cette étape de conversion est comprise entre 0,1 et 6 MPa, la température est comprise entre 30 et 400°C, la vitesse spatiale au sein de la zone de conversion, calculée par rapport au catalyseur, est généralement comprise entre 0,5 et 60 h⁻¹ (volume de charge par volume de catalyseur et par heure), et le débit d'hydrogène est compris entre une et 10 fois le débit correspondant à la stoechiométrie des réactions de conversion mises en jeu.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 tel que l'on traite une charge constituée en majeure partie par des hydrocarbures comportant au moins 5 atomes de carbone par molécule et comprenant au moins un composé insaturé comportant au moins une oléfine éventuelle et du benzène.

10. Procédé selon la revendication 9 tel que la zone réactionnelle est une zone d'hydrogénation, dans laquelle on réalise l'hydrogénation d'au moins une partie des composés insaturés comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et contenus dans la charge, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 tel que la distillation est réalisée sous une pression absolue comprise entre 0,2 et 2 MPa, avec un taux de reflux compris entre 0,1 et 10, la température de tête de zone de distillation étant comprise entre 30 et 180°C et la température de fond de zone de distillation étant comprise entre 120 et 280°C.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 tel que, pour la partie de la réaction d'hydrogénation externe à la zone de distillation, la pression absolue requise pour cette étape d'hydrogénation est comprise entre 0,1 et 6 MPa, la température est comprise entre 100 et 400°C, la vitesse spatiale au sein de la zone d'hydrogénation, calculée par rapport au catalyseur, est généralement comprise entre 1 et 60 h⁻¹ (volume de charge par volume de catalyseur et par heure), et le débit d'hydrogène est compris entre une et 10 fois le débit correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation mises en jeu.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 tel que, pour la partie de la réaction d'hydrogénation interne à la zone de distillation, la réaction d'hydrogénation est conduite à une température comprise entre 100 et 200°C, à une pression absolue comprise entre 0,2 et 3 MPa, et le débit de l'hydrogène alimentant la zone d'hydrogénation est compris entre une fois et 10 fois le débit correspondant à la stoechiométrie des réactions d'hydrogénation mises en jeu.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 tel que le catalyseur utilisé dans la zone d'hydrogénation comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le platine.

FIG.1

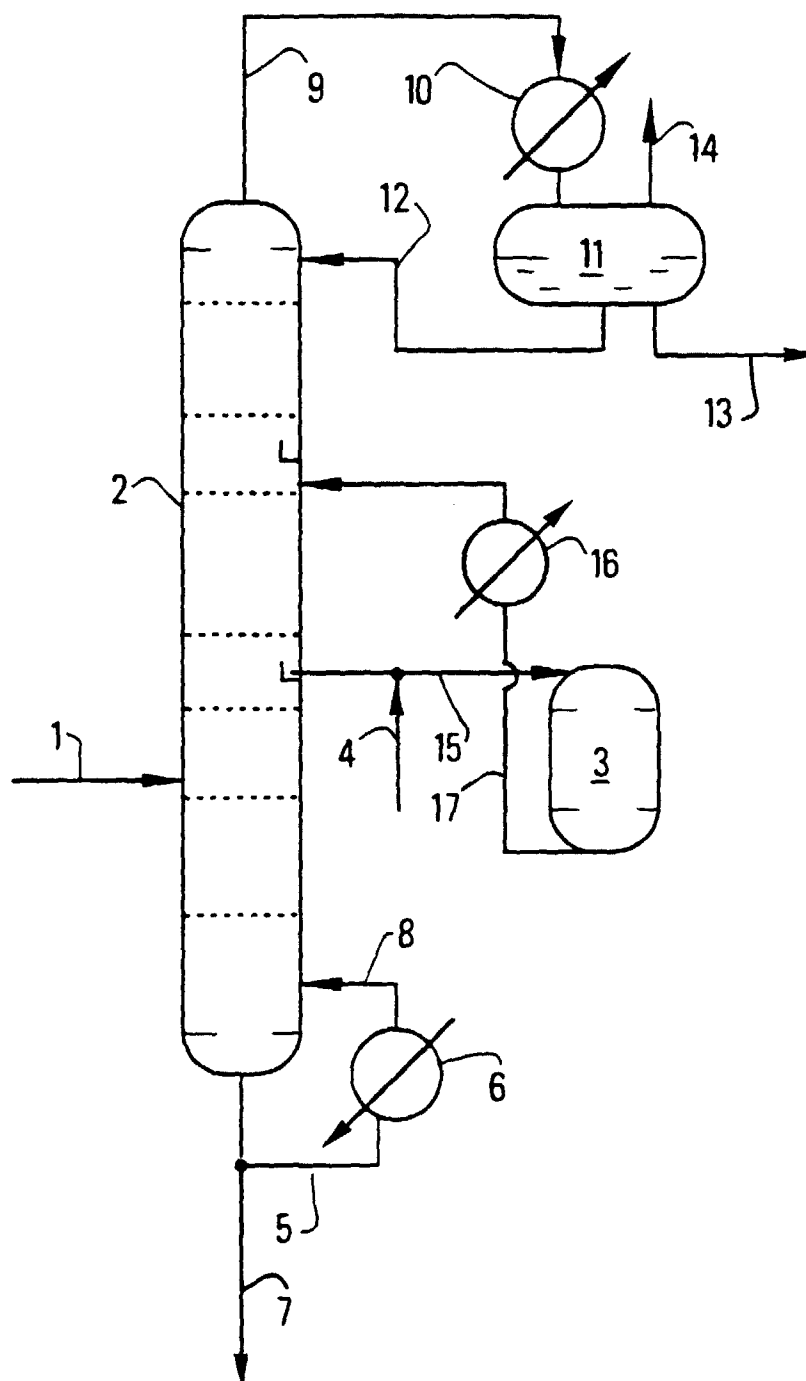
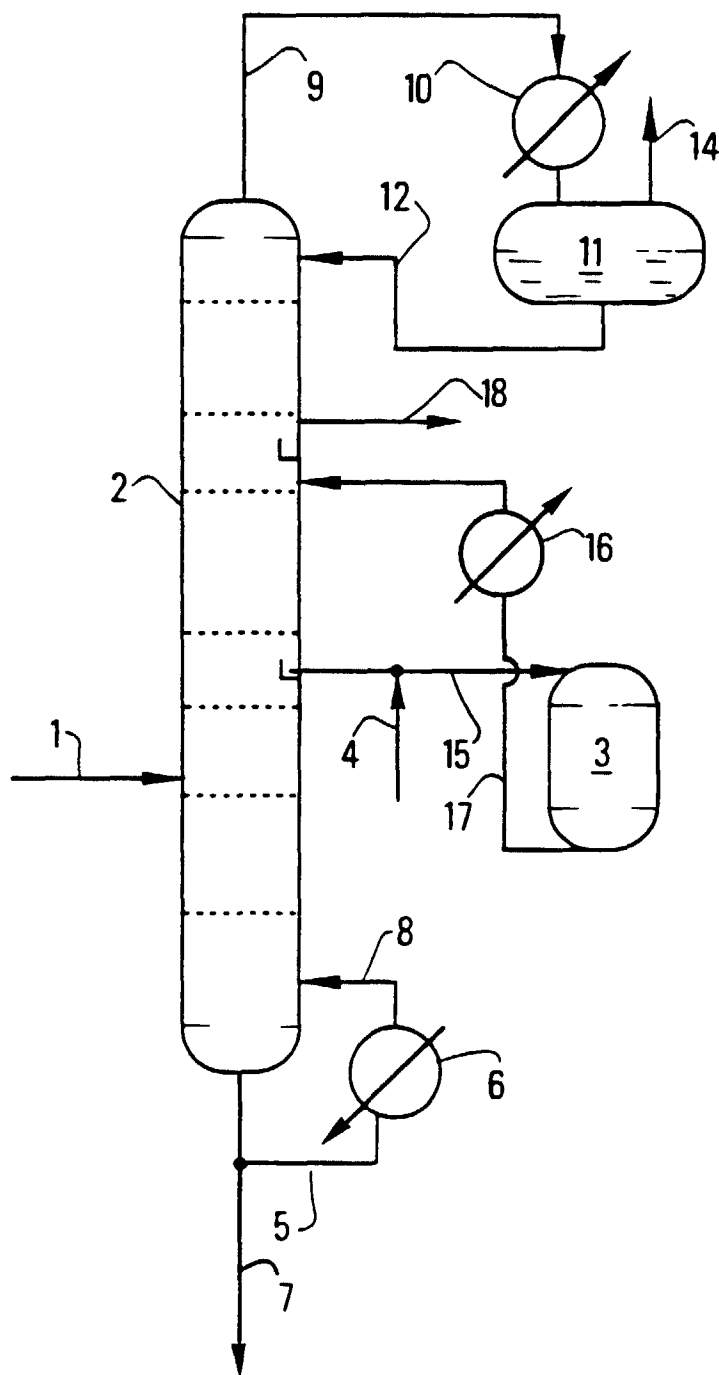


FIG. 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0740

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)
X	US 3 926 785 A (SIEGEL JACK W) 16 décembre 1975 * le document en entier *	1, 3, 6-8	C10G45/44 C10G49/00
Y	---	9-14	
D, Y	EP 0 781 830 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 2 juillet 1997 * le document en entier *	9-14	
			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 11 juin 1999	Examineur Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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 A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			

EPO FORM 1500 03.82 (P4C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0740

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3926785 A	16-12-1975	AUCUN	
EP 0781830 A	02-07-1997	FR 2743080 A	04-07-1997
		CA 2194084 A	28-06-1997
		JP 9188882 A	22-07-1997
		US 5817227 A	06-10-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82