



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 980 909 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
23.02.2000 Bulletin 2000/08

(51) Int Cl.7: **C10G 45/44**

(21) Numéro de dépôt: **99402025.3**

(22) Date de dépôt: **10.08.1999**

(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

• **Viltard, Jean-Charles**
38200 Vienne (FR)
• **Didillon, Blaise**
92500 Rueil-Malmaison (FR)

(30) Priorité: **17.08.1998 FR 9810497**

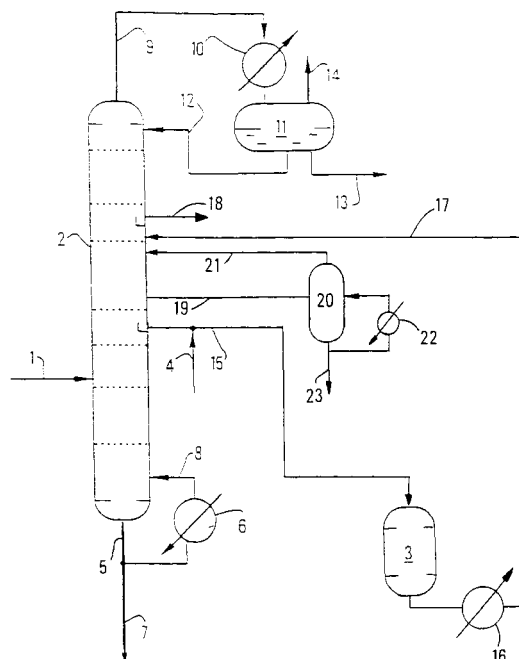
(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

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

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

(54) **Procédé de conversion d'hydrocarbures et son utilisation en hydrogénation du benzène**

(57) L'invention concerne un procédé de conversion d'hydrocarbures, tel que l'on traite la charge dans une zone de distillation, associée à une zone réactionnelle, la charge de la zone réactionnelle étant prélevée à la hauteur d'un niveau de prélèvement, l'effluent de la zone réactionnelle étant réintroduit dans la zone de distillation à la hauteur d'un niveau de réintroduction, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on soutire en outre de la zone de distillation un effluent liquide à la hauteur d'un niveau de soutirage, ledit effluent liquide étant traité dans une zone de séparation latérale gaz-liquide (splitter), dont l'effluent gazeux est réintroduit dans la zone de distillation et dont l'effluent liquide est récupéré comme coupe intermédiaire. Ce procédé peut être utilisé pour la réduction de la teneur en benzène d'une coupe d'hydrocarbures et la récupération d'une coupe naphta.



EP 0 980 909 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 dans laquelle on introduit un effluent comprenant de l'hydrogène. Ainsi ce procédé permet de convertir sélectivement des hydrocarbures séparés d'une charge d'hydrocarbures grâce à la zone de distillation, dans une zone réactionnelle associée, avec soutirage de la zone de distillation de la charge de la zone réactionnelle et réintroduction de la charge convertie dans la zone de distillation.

[0002] Plus particulièrement, le procédé selon l'invention s'applique à la réduction sélective de la teneur en composés insaturés légers (c'est-à-dire contenant au plus six atomes de carbone par molécule) comportant des oléfines éventuelles et du benzène, d'une coupe d'hydrocarbures comportant essentiellement au moins 5 atomes de carbone par molécule, sans perte sensible de l'indice d'octane.

[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 cancérogènes 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] Les oléfines ont été reconnues comme étant parmi les hydrocarbures les plus réactifs dans le cycle de réactions photochimiques avec les oxydes d'azote, qui se produit dans l'atmosphère et qui conduit à la formation d'ozone. Une élévation de la concentration d'ozone dans l'air peut être source de troubles respiratoires. La diminution de la teneur en oléfines des essences, et plus particulièrement des oléfines les plus légères qui ont le plus tendance à se volatiliser lors des manipulations du carburant, est par conséquent souhaitable.

[0006] 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 naphtha 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.

[0007] Pour les raisons de nocivité décrites ci-dessus, il est donc nécessaire de réduire au maximum la teneur en benzène du réformat.

[0008] 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.

[0009] La demande de brevet WO 95/15 934 décrit une distillation réactive qui a pour but d'hydrogéner sélectivement les dioléfines et les composés acétyléniques C2-C5. 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.

[0010] Il a été décrit plusieurs procédés dans lesquels la zone catalytique d'hydrogénation du benzène est interne à la colonne de distillation qui sépare le benzène des autres composés aromatiques, ce qui permet de réaliser une économie d'appareillage. De tels procédés sont décrits dans les brevets US 4.232.177, US 4.307.254 et US 4.336.407, US 3.629.478, US 4.471.154, et US 3.629.478. Il est apparu que la perte de charge au travers du ou des lit(s) catalytique(s) selon ces procédés 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).

[0011] Il a été décrit plusieurs procédés dans lesquels la zone de réaction est extérieure à la colonne de distillation avec soutirage de la charge à convertir à un niveau de la colonne et réintroduction de l'effluent converti dans la colonne. De tels procédés sont décrits dans le brevet US 4.503.265 et dans les demandes WO 93/19 031, WO 93/19 032, WO 94/13 599 pour une application en synthèse d'alkyléthers. De même, le brevet US 5.177.283 décrit cette technique pour l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques.

[0012] 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. La charge de la zone réactionnelle est soutirée de la zone de distillation vers la zone réactionnelle, l'effluent de la zone réactionnelle étant réintroduit dans la zone de distillation. On récupère un distillat de tête de zone de distillation et un

réformat de fond de zone de distillation.

[0013] 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.

[0014] L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge d'hydrocarbures associant une zone de distillation produisant en tête un distillat et un effluent de fond, et une zone réactionnelle au moins en partie externe à la zone de distillation. 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'au moins un niveau de prélèvement de la zone de distillation 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 qu'on soutire en outre de la zone de distillation au moins un effluent liquide à la hauteur d'au moins un niveau de soutirage, au moins une partie dudit effluent liquide étant au moins en partie traitée dans une zone de séparation latérale gaz-liquide (splitter) dont l'effluent gazeux est au moins en partie réintroduit dans la zone de distillation et dont l'effluent liquide est au moins en partie récupéré comme coupe intermédiaire.

[0015] Ainsi le procédé de la présente invention permet de récupérer au moins une coupe d'hydrocarbures à un niveau intermédiaire de la zone de distillation, c'est à dire à un niveau compris entre le fond et la tête de la zone de distillation, avec des teneurs en produits recherchés qui peuvent être ajustées selon les besoins, ladite coupe étant débarrassée de la majeure partie des composés les plus légers qui sont au moins en partie réintroduits dans la zone de distillation après séparation dans la zone de séparation latérale gaz-liquide. En effet, par l'association d'une zone de distillation et d'une zone réactionnelle, le procédé selon l'invention permet de séparer des produits à l'aide de la zone de distillation et de convertir spécifiquement certains composés, dans des conditions avantageuses de température et de pression, afin de récupérer en tête de zone de distillation un distillat dans lequel a eu lieu la conversion de la majeure partie des hydrocarbures à convertir et afin de récupérer en tout point de la zone de distillation au moins une fraction d'hydrocarbures intermédiaire ayant la composition voulue en hydrocarbures issus de la réaction de conversion, en hydrocarbures présents dans la charge de la zone de distillation et en autres composés introduits pour la réaction de conversion.

[0016] L'application particulière du procédé selon l'invention à un procédé de réduction de la teneur en benzène d'une charge d'hydrocarbures 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, et au moins un réformat comprenant la quantité souhaitée de benzène et autres hydrocarbures insaturés, sans perte significative de rendement, tout en limitant l'hydrogénation des composés C_7^+ (c'est-à-dire ayant au moins sept atomes de carbone par molécule).

[0017] Le procédé selon l'invention appliqué à l'hydrogénation du benzène est par exemple 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, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on soutire en outre de la zone de distillation au moins un effluent liquide à la hauteur d'au moins un niveau de soutirage, au moins une partie dudit effluent liquide étant au moins en partie traitée dans une zone de séparation latérale gaz-liquide (splitter), dont l'effluent gazeux est au moins en partie réintroduit dans la zone de distillation et dont l'effluent liquide est au moins en partie récupéré comme coupe intermédiaire.

[0018] Le procédé selon l'invention permet de soutirer une coupe intermédiaire contenant pour les composés insaturés environ la quantité de benzène et d'oléfines légères désirée. Par exemple le procédé selon l'invention, dans l'une de ses mises en oeuvre, permet de récupérer directement une coupe naphta, c'est à dire une coupe d'hydrocarbures légère, comportant en majeure partie des hydrocarbures ayant de 5 à 11 atomes de carbone par molécule, et allégée en benzène. Dans cet exemple, la coupe intermédiaire récupérée est débarrassée de la majeure partie des hydrocarbures légers ayant jusqu'à 4 atomes de carbone et d'au moins une partie des hydrocarbures ayant 5 atomes de carbone par molécule.

[0019] Ainsi, dans le cas de l'application du procédé de l'invention à la réduction de la teneur en benzène d'un réformat, l'invention permet de récupérer directement une coupe utilisable, comprenant environ la quantité de benzène

nécessaire, et débarrassée de ses constituants les plus légers, tout en évitant la perte de ces constituants légers, par recyclage desdits composés dans la zone de distillation.

[0020] Ainsi le procédé selon l'invention comprend le soutirage d'au moins un effluent liquide de la zone de distillation vers au moins une zone de séparation latérale gaz-liquide d'où est issue une coupe intermédiaire liquide et un effluent gazeux qui est au moins en partie recyclé vers la zone de distillation.

[0021] L'effluent liquide à séparer peut être soutiré à au moins un niveau de soutirage. Le niveau de soutirage de l'effluent liquide à séparer est généralement situé au-dessus du niveau d'introduction de la charge de la zone de distillation et peut être tout niveau compris entre le niveau d'introduction de la charge dans la zone de distillation et le niveau tête de zone de distillation. Ledit niveau de soutirage peut être situé au-dessus ou en dessous du niveau de soutirage de la charge de la zone réactionnelle, au-dessus ou au-dessous du niveau de réintroduction de l'effluent de la zone réactionnelle dans la zone de distillation.

[0022] Le niveau de recyclage de la fraction gazeuse issue de la zone de séparation latérale est généralement situé au-dessus du niveau d'introduction de la charge dans la zone de distillation. Ledit niveau de recyclage est généralement situé au-dessus du niveau de soutirage du distillat liquide vers la zone latérale de séparation latérale. Ledit niveau de recyclage peut être situé au-dessus ou au-dessous du niveau de soutirage de la charge de la zone réactionnelle, au-dessus ou au-dessous du niveau de réintroduction de l'effluent de la zone réactionnelle dans la zone de distillation.

[0023] De manière préférée, le procédé selon l'invention comporte un niveau de soutirage de l'effluent liquide vers la zone de séparation latérale gaz-liquide.

[0024] Outre la récupération d'une coupe intermédiaire soutirée à tout niveau de la zone de distillation, le procédé selon l'invention comprend la récupération d'un distillat de tête dans lequel on a réalisé en majeure partie la conversion d'hydrocarbures au moyen de la zone réactionnelle associée à la zone de distillation, ledit distillat contenant donc une mineure partie des composés à convertir dans la zone réactionnelle. Ce distillat de tête peut être récupéré sous forme de distillat vapeur, au moins une partie du distillat vapeur étant condensée puis recyclée dans la zone de distillation afin d'en assurer le reflux.

[0025] Dans une mise en oeuvre préférée du procédé selon l'invention, le procédé comprend une zone de stabilisation. Dans ce cas, on soutire de la zone de distillation un distillat liquide stabilisé à un niveau de prélèvement situé en-dessous du niveau de prélèvement du distillat de tête de zone de distillation. Ainsi le produit recherché est récupéré comme distillat liquide stabilisé, c'est-à-dire débarrassé de la majeure partie de l'hydrogène en excès et au moins en partie des gaz légers qui sont récupérés dans le distillat vapeur. Cette récupération du distillat liquide 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 dans la zone réactionnelle pour effectuer la réaction de conversion.

[0026] Cette mise en oeuvre préférée permet de récupérer plusieurs distillats : au moins un distillat stabilisé et au moins une coupe intermédiaire. Généralement, le distillat stabilisé est soutiré à un niveau situé au-dessus du niveau de soutirage de la coupe intermédiaire.

[0027] Ainsi, par exemple, cette mise en oeuvre préférée, dans son application particulière à l'hydrogénation du benzène, permet de récupérer directement par soutirage de la zone de distillation un distillat liquide stabilisé dans lequel on a réalisé au moins partiellement l'hydrogénation sélective du benzène et de tout composé insaturé comprenant au plus six atomes de carbone par molécule et différent du benzène, éventuellement présent dans la charge tout en limitant l'hydrogénation des composés C_7^+ (c'est-à-dire ayant au moins sept atomes de carbone par molécule).

[0028] Dans le cas de l'hydrogénation du benzène, le distillat liquide stabilisé contient essentiellement des composés liquides ayant au moins 5 atomes de carbones par molécule et utilisables directement comme carburants.

[0029] 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, de telle sorte que l'efficacité globale totale est au moins égale à cinq étages théoriques.

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.

[0030] La charge de la zone de distillation est introduite 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 2 à 40 plateaux théoriques et de préférence de 2 à 20 plateaux théoriques en-dessous du niveau de soutirage du liquide vers ladite zone réactionnelle, ledit niveau de soutirage considéré étant le plus bas.

[0031] La zone réactionnelle comprend généralement au moins un lit catalytique, 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.

[0032] Dans l'application particulière du procédé selon l'invention à la réduction sélective de la teneur en composés insaturés légers, comportant des oléfines éventuelles et du benzène d'une coupe d'hydrocarbures, la zone réactionnelle est une zone d'hydrogénation. Dans ce cas, 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 stabilisé soutiré au-dessous du niveau de prélèvement du distillat de tête 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.

[0033] 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. 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.

[0034] Le niveau de réintroduction de la charge convertie au moins en partie dans la zone externe de réaction 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 de la zone de distillation. De manière préférée, le niveau de réintroduction est situé au-dessus du niveau de prélèvement.

[0035] Le réacteur étant au moins en partie externe, on prélève de la colonne 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.

[0036] Dans l'application particulière de la conversion d'une charge de la zone de distillation à teneur en benzène plutôt élevée, par exemple à une teneur supérieure à environ 3 % en poids, 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.

[0037] Dans l'application particulière de la conversion de 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.

[0038] 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 dans des conditions de pression et/ou de température différentes de celles utilisées dans la zone de distillation.

[0039] 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.

[0040] 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).

[0041] Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, la charge à convertir soutirée de la zone de distillation vers la zone réactionnelle est refroidie avant son entrée dans le réacteur. La charge convertie sortant du réacteur peut être refroidie avant sa réintroduction dans la zone de distillation. Ce refroidissement permet de créer un reflux circulant. De fait, au sens de la présente description, on désigne par reflux circulant, une circulation d'un liquide soutiré de la zone de distillation à un niveau et ré-introduit à un niveau au-dessus à une température inférieure à la température du liquide au niveau du soutirage.

[0042] Dans le cas particulier du procédé de réduction de la teneur en benzène d'une coupe d'hydrocarbures, un des modes de réalisation préférés de l'invention est tel que le niveau de réintroduction de la charge hydrogénée dans la colonne est situé au-dessus du niveau de prélèvement de la charge à hydrogéner dans une zone où la teneur en benzène est la plus faible. De manière encore plus 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.

[0043] Pour la réalisation de l'hydrogénation selon une application particulière du procédé de l'invention, le rapport molaire 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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 stabilisé récupéré à un niveau de récupération situé en-dessous du niveau de récupération du distillat vapeur. Dans le cas particulier du procédé de réduction de la teneur en benzène, le mélange ainsi obtenu peut être utilisé comme carburant soit directement, soit par incorporation aux fractions carburants.

[0047] 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.

[0048] Dans le cas particulier de l'hydrogénation du benzène et autres composés insaturés, 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 2. 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 comprise 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 absolus, de préférence entre 0,2 et 5 MPa et de façon encore plus préférée entre 0,5 et 3,5 MPa. La température 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 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.

[0049] Au sens de la présente description, on désigne par taux de reflux, le rapport du débit massique du reflux sur le débit massique d'alimentation de la colonne.

[0050] Dans le cas particulier où la zone réactionnelle est une zone d'hydrogénation du benzène et éventuellement des oléfines, 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.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] La figure 1 est une illustration d'une possibilité de réalisation du procédé selon l'invention.

[0054] 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.

[0055] 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. Le distillat liquide stabilisé est extrait par la ligne 18, le distillat vapeur est envoyé par la ligne 9 dans un condenseur 10 puis dans un ballon 11 d'où le distillat vapeur est extrait 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, et une autre partie de la phase liquide peut être récupérée par la ligne 13.

[0056] 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.

[0057] L'effluent liquide à séparer est soutiré de la zone de distillation par la ligne 19, puis envoyé dans une zone de séparation latérale gaz-liquide (20), d'où on recycle l'effluent gazeux dans la zone de distillation par la ligne 21 et on récupère une coupe intermédiaire par la ligne 23, une partie de la coupe est rebouillie dans l'échangeur 22.

EXEMPLE (selon l'invention)

[0058] L'exemple qui suit illustre une application particulière de l'invention, c'est-à-dire la réduction sélective en composés insaturés et 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.

[0059] Le procédé possède une configuration avec soutirage d'un effluent liquide vers une zone de séparation latérale gaz-liquide, avec réintroduction de l'effluent gazeux dans la zone de distillation et récupération de l'effluent liquide comme coupe intermédiaire. L'unité est représentée sur la figure 1.

[0060] Le procédé possède une configuration avec soutirage d'un effluent liquide stabilisé en dessous du soutirage d'un distillat vapeur et avec un niveau de réintroduction de la charge hydrogénée 9 plateaux au dessus du plateau de soutirage.

[0061] La colonne comprend 57 plateaux théoriques (y compris condenseur et rebouilleur) et possède un diamètre de 3,35 m.

La colonne latérale associée comporte 7 plateaux théoriques (y compris le rebouilleur).

Le taux de reflux par rapport à l'alimentation (exprimé en poids) est de 1,02. La puissance de rebouillage est de 12800 kW. La puissance du rebouilleur de la colonne latérale est de 271 kW.

[0062] Le procédé est mis en oeuvre avec un réacteur d'hydrogénation externe contenant 7 m³ de catalyseur et fonctionnant à une pression absolue de 1,5 MPa. Le catalyseur au nickel est vendu par la société PROCATALYSE sous la référence LD746.

[0063] On récupère l'effluent liquide stabilisé (réformat léger) au plateau 3 par la ligne 18 et le distillat vapeur en tête de colonne par la ligne 14. La charge pour la colonne est injectée par la ligne 1 au plateau 37. La charge pour le réacteur 3 est soutirée du plateau 30 via la ligne 15. 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. Le rapport molaire hydrogène/benzène est de 2,63. L'effluent du réacteur 3 est refroidi puis ré-injecté dans la colonne via la ligne 17 au plateau 21. La pression absolue au ballon de reflux est de 0,75 MPa.

[0064] Les compositions simulées des fractions de liquide stabilisé (réformat léger) (18), vapeur de purge (14), réformat lourd (7) et coupe intermédiaire (23) sont indiquées dans le tableau 1.

[0065] On constate que le procédé selon la présente invention, où il y a soutirage d'un distillat liquide traité dans une zone de séparation latérale permet de récupérer une coupe intermédiaire directement utilisable. Dans cet exemple particulier, la coupe intermédiaire est une coupe naphta comprenant environ 3,8% volume de benzène.

[0066] Le reformat léger (18) contient 0,35 % volume de benzène, le reformat lourd (7) contient 0,6 % volume de benzène. La tension de vapeur REID du naphta est de 0,086 MPa, et celle du mélange constitué par le reformat léger et le reformat lourd est de 0,022 MPa.

Tableau 1

Composition de la charge et des effluents pour l'exemple 1 (cas soutirage latérale)						
Corps/ kmoles/h	charge	H2	Purge Vapeur (14)	Réformat Léger (18)	soutirage naphta (23)	Réformat Lourd (7)
H2	0,00	183,13	5,03	0,00	0,00	0,00
methane	0,00	31,85	31,84	0,02	0,00	0,00
ethane	0,00	15,63	15,55	0,08	0,00	0,00
propane	0,00	6,64	6,20	0,45	0,00	0,00
butanes	13,63	0,84	8,40	5,85	0,21	0,00
iso pentanes	60,80	0,25	5,96	52,40	2,70	0,00
normal pentanes	43,33	0,11	2,49	38,81	2,60	0,00
diméthylbutanes	15,88		0,14	11,04	4,71	0,00
autres paraffines C6	62,87		0,16	23,59	39,13	0,00
hexane	31,92		0,00	1,19	33,52	0,01
paraffines C7	53,60		0,00	0,00	20,70	33,20
paraffines C8	6,93		0,00	0,00	0,01	6,93
paraffines C9+	2,96		0,00	0,00	0,00	2,96
cyclopentane	2,74		0,05	2,34	0,35	0,00
méthylcyclopentane	4,47		0,00	0,03	4,39	0,04
cyclohexane	0,45		0,00	0,01	44,87	9,02
méthylcyclohexane	3,67		0,00	0,00	1,47	6,92
naphtènes C8	0,50		0,00	0,00	0,00	0,50
pentènes	1,17		0,07	0,58	0,05	0,00
hexènes	2,99		0,00	0,01	0,17	0,00
heptènes	1,50		0,00	0,00	0,03	1,16
benzène	69,45		0,00	0,65	8,58	6,77
toluène	286,57		0,00	0,00	0,31	281,53
aromatiques C8	307,41		0,00	0,00	0,03	307,38
aromatiques C9+	165,13		0,00	0,00	0,00	165,13
TOTAL	1137,96	238,46	75,87	137,05	163,84	821,55

Revendications

- Procédé de conversion d'une charge d'hydrocarbures, tel que l'on traite ladite charge dans une zone de distillation produisant un distillat en tête et un effluent de fond, 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 qu'on soutire de la zone de distillation un effluent liquide à la hauteur d'au moins un niveau de soutirage, au moins une partie dudit effluent liquide étant au moins en partie traitée dans une zone de séparation latérale gaz-liquide (splitter), dont l'effluent gazeux est au moins en partie réintroduit dans la zone de distillation et dont l'effluent liquide est au moins en partie

récupéré comme coupe intermédiaire.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant un seul niveau de soutirage de l'effluent liquide vers la zone de séparation latérale gaz-liquide.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans on soutire en outre un distillat liquide stabilisé à un niveau de prélèvement situé en dessous du niveau du distillat vapeur.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant un seul niveau de prélèvement de la charge de la zone réactionnelle.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le niveau de réintroduction de l'effluent de la zone réactionnelle est situé au-dessus du niveau de prélèvement de la charge de la zone réactionnelle.
6. Procédé selon la revendication 5 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.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la zone réactionnelle est en totalité externe à la zone de distillation.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 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.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 tel que, pour la partie de la réaction de conversion externe à la zone de distillation, la pression absolue 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 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.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 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.
11. Procédé selon la revendication 10 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.
12. Procédé selon l'une des revendications 10 à 11 tel que l'effluent liquide issu de la zone de de séparation latérale gaz-liquide représente une coupe intermédiaire comprenant moins de 5% poids de benzène.
13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12 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.
14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13 tel que, pour la partie de la réaction d'hydrogénation externe à la zone de distillation, la pression absolue 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 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.
15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 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.

- 16.** Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 tel que le catalyseur utilisé dans la zone réactionnelle d'hydrogénation comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le platine.

5

10

15

20

25

30

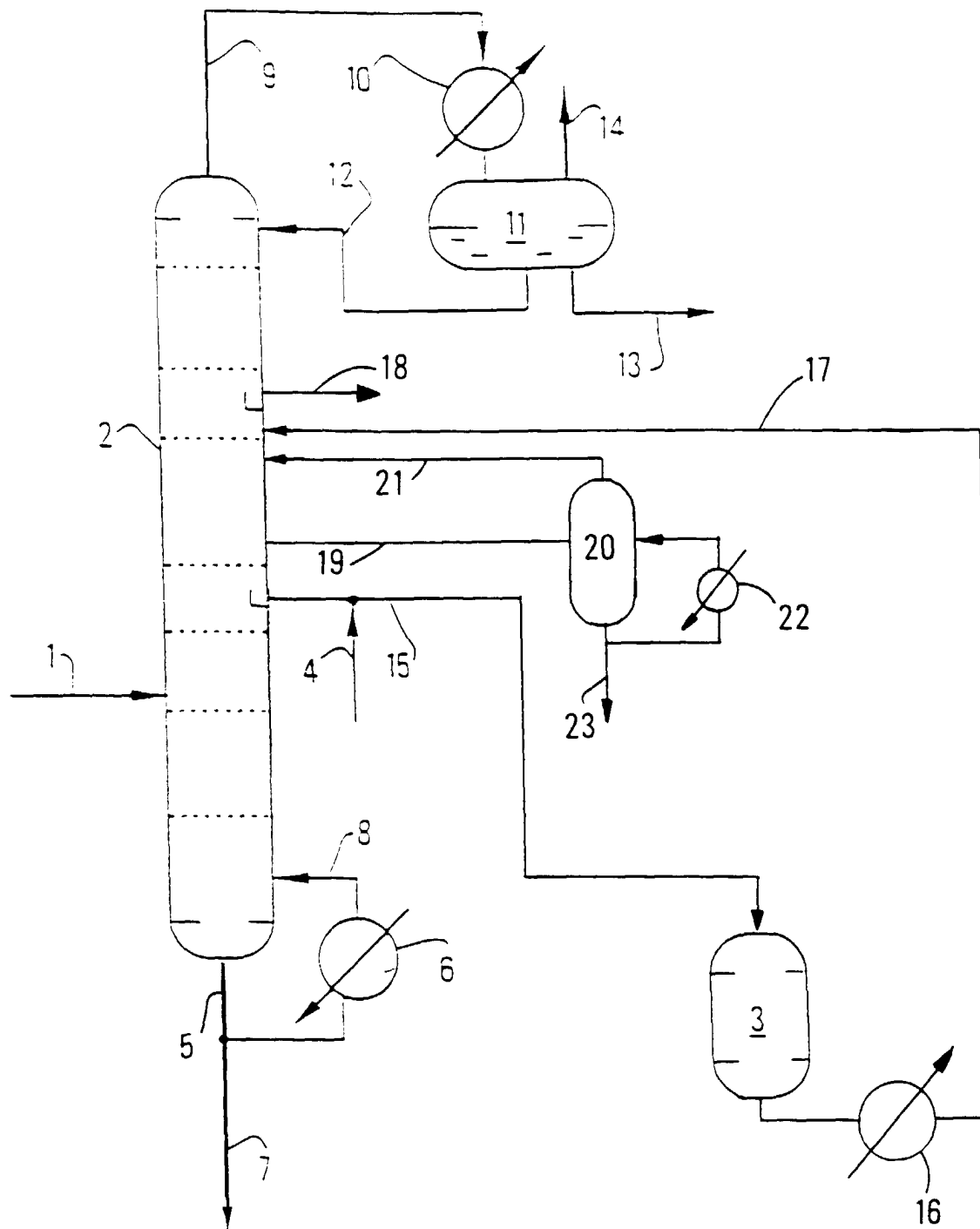
35

40

45

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 2025

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	EP 0 781 830 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 2 juillet 1997 (1997-07-02) * le document en entier *	1-16	C10G45/44
A	US 3 655 551 A (HASS ROBERT H ET AL) 11 avril 1972 (1972-04-11) * figure 1 *	1-16	C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
Lieu de la recherche			Examineur
LA HAYE			Michiels, P
Date d'achèvement de la recherche			
30 septembre 1999			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 99 40 2025

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.

30-09-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
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
US 3655551 A	11-04-1972	AUCUN	

EPO FORM P0460

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