

(19)



(11)

**EP 1 496 099 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**09.08.2017 Bulletin 2017/32**

(51) Int Cl.:  
**C10G 65/04** (2006.01) **C10G 65/08** (2006.01)  
**C10G 45/62** (2006.01) **C10G 35/04** (2006.01)  
**C10G 59/02** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **04291494.5**

(22) Date de dépôt: **14.06.2004**

(54) **Procédé amélioré d'isomérisation d'une coupe C7 avec ouverture des cycles naphthéniques**

Verbessertes Isomerisierungsverfahren eines C7-Schnitts mit Öffnung der Naphtenringe  
improved isomerisation process of a C7 fraction with naphthenic rings opening

(84) Etats contractants désignés:  
**DE ES FR IT NL**

(30) Priorité: **11.07.2003 FR 0308570**

(43) Date de publication de la demande:  
**12.01.2005 Bulletin 2005/02**

(73) Titulaire: **Institut Français du Pétrole**  
**92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Bournay, Laurent**  
**69440 Chaussan (FR)**

- **Casanave, Dominique**  
**69360 St. Symphorien d'Ozon (FR)**
- **Jolimaitre, Elsa**  
**75001 Lyon (FR)**
- **Joly, Jean-Francois**  
**69006 Lyon (FR)**
- **Broutin, Paul**  
**69630 Chaponost (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 473 828 FR-A- 2 828 205**  
**US-A- 2 915 571 US-A- 5 334 792**  
**US-A- 5 382 731 US-A- 5 463 155**  
**US-A- 6 156 950**

**EP 1 496 099 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**Description**Domaine de l'invention :

**[0001]** La suppression des alkyles de plomb dans les essences automobiles, et plus récemment la limitation des teneurs en composés aromatiques dans les essences (35% en 2005 contre 42 % actuellement) a généré un développement des procédés de production de paraffines ramifiées qui ont un bien meilleur indice d'octane que les paraffines linéaires, et en particulier un développement des procédés d'isomérisation des paraffines normales en paraffines ramifiées. Ces procédés revêtent actuellement une importance croissante dans l'industrie pétrolière.

**[0002]** Les schémas actuels de valorisation du naphta (coupe C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) issu de la distillation atmosphérique du pétrole comprennent le plus souvent un fractionnement produisant :

- un naphta léger (coupe C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) qui est envoyé à l'isomérisation,
- un naphta lourd (coupe C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>) qui est envoyé au reformage catalytique.

**[0003]** Le produit de l'isomérisation (ou isomérat) est exempt de composés aromatiques contrairement au réformat qui en contient en général une quantité importante du fait des réactions de déshydrocyclisation.

**[0004]** Isomérat et réformat sont habituellement envoyés au pool essence dans lequel peuvent intervenir également d'autres bases telles que l'essence issue du craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), ou des additifs tel que le méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE).

**[0005]** Les aromatiques présentent de hauts indices d'octane propices à leur utilisation dans les moteurs à allumage commandé, mais pour des raisons environnementales, les spécifications de plus en plus sévères conduisent à réduire la teneur totale en aromatiques dans les essences.

**[0006]** La spécification européenne prévoit dès 2005 de réduire à un maximum de 35 % en volume la teneur totale en aromatiques dans les supercarburants, alors qu'actuellement ladite teneur est de l'ordre de 42 % volume.

**[0007]** Ainsi, il est impératif de développer de nouveaux procédés permettant de synthétiser de nouvelles bases exemptes d'aromatiques mais présentant de forts indices d'octane.

**[0008]** Parmi ceux-ci, le procédé décrit dans la demande de brevet française FR-A-2,828,205 concerne un procédé d'isomérisation d'une charge C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, la coupe C<sub>8+</sub> du naphta étant envoyée au reforming. La charge C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> est préalablement séparée en deux fractions, une première fraction riche en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> et une seconde fraction riche en C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, ces deux fractions étant traitées séparément dans des zones réactionnelles distinctes.

**[0009]** La présente invention concerne plus particulièrement l'isomérisation de la seconde fraction riche en C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> qui dans la pratique sera essentiellement une coupe C<sub>7</sub>.

**[0010]** Le tableau ci-dessous donne l'indice d'octane recherche (RON) des principaux composés hydrocarbonés en C<sub>7</sub> qui sont présents dans cette seconde fraction ainsi que leur température normale d'ébullition.

	RON	teb (°C)
triméthyl 2-2-3 butane	112,1	80,8
diméthyl 2-2 pentane	92,8	79,2
diméthyl 2-4 pentane	83,1	80,5
diméthyl 3-3 pentane	80,8	86
diméthyl 2-3 pentane	91,1	89,7
méthyl-2 hexane	42,4	90
méthyl-3 hexane	52	91,9
éthyl-3 pentane	65	93,4
n-heptane	0	98,4
diméthyl-1,1 cyclopentane	92,3	87,8
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	79,2	90,8

(suite)

	RON	teb (°C)
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	80,6	91,7
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	80,6	91,8
méthyl-cyclohexane	74,8	100,9
éthyl-cyclopentane	67,2	103,4
toluène	120	110,7

**[0011]** La considération des indices d'octane des différents isomères C<sub>7</sub> montre que les isomères du normal-heptane (n-C<sub>7</sub>) présentant plusieurs ramifications, c'est-à-dire les di- et tribranchés possèdent un indice d'octane suffisamment élevé (de 80 à 110) pour pouvoir être envoyés directement dans le pool essence.

**[0012]** Par contre, les isomères ne présentant qu'une seule ramification ou monobranchés, présentent des indices d'octane insuffisants (42 pour le méthyl-2 hexane ; 52 pour le méthyl-3 hexane) pour être mélangés au pool essence. Ces composés doivent être le plus possible transformés en paraffines di- et /ou tribranchées dans le procédé d'isomérisation. Concernant le normal-heptane, la problématique est plus forte encore : son indice d'octane étant nul, il doit impérativement être converti à épuisement dans le procédé d'isomérisation. On pourra tolérer jusqu'à 1 % pds de nC<sub>7</sub> dans l'isomérat mais si possible moins de 0,5 % pds.

**[0013]** Par ailleurs, le toluène présent dans la charge fraîche est totalement hydrogéné en méthyl-cyclohexane soit dans une unité d'hydrogénation spécifique, soit dans l'unité d'isomérisation des paraffines. Or, le méthyl-cyclohexane qui est également présent dans la charge en quantité importante est très peu affecté par l'isomérisation, les catalyseurs d'isomérisation favorisant très peu l'ouverture des cycles naphthéniques dans leurs conditions habituelles de mise en oeuvre. L'isomérat C<sub>7</sub> obtenu peut contenir jusqu'à 30 % pds de méthyl-cyclohexane : ce composé dont le RON est inférieur à 75 diminue notablement le RON de cet isomérat C<sub>7</sub>. Afin de maximiser le RON de l'isomérat produit, il paraît donc intéressant de convertir le méthyl-cyclohexane en paraffines dans une unité d'ouverture de cycles, afin de réduire la teneur en méthyl-cyclohexane de l'isomérat C<sub>7</sub>. Ainsi la demande de brevet WO 02/07881 porte sur un catalyseur à base d'iridium sur silice-alumine permettant de réaliser la réaction d'ouverture des cycles naphthéniques. Le brevet US 5,382,731 décrit un enchaînement d'un réacteur à ouverture de cycles naphthéniques suivi d'un réacteur d'isomérisation en présence d'hydrogène et de chlore, cet ensemble de réactions étant appliqué à une charge à 6 atomes de carbone comportant 50 % poids de normal hexane, 14,5 % poids de méthyl-cyclopentane, 32% poids de cyclohexane et 3,9 %poids de benzène. Les brevets US 5,463,155 et US 5,770,042 décrivent un enchaînement d'un réacteur à ouverture de cycles naphthéniques suivi d'un réacteur d'isomérisation complété par une séparation normale paraffines / isoparaffines dans le brevet US 5,770,042. La charge utilisée est un naphta défini comme une coupe pétrolière ayant de 4 à 7 atomes de carbone, avec une concentration en C<sub>7</sub> préférentiellement limitée à 20 % poids. Enfin, le brevet US 2,915,571 décrit un enchaînement d'une isomérisation suivie d'une colonne de distillation et d'un réacteur d'ouverture de cycles.

**[0014]** Le problème que cherche à résoudre la présente invention est celui de la production de bases d'essence à partir d'une coupe en C<sub>7</sub> qui répondent à un indice d'octane recherche (RON) d'au moins 80, avec une teneur en composés aromatiques limitée à 1% pds, ce qui permet d'anticiper la nouvelle réglementation sur les spécifications du pool essence.

**[0015]** La solution proposée dans la présente invention consiste en une combinaison d'unités connues nommément, au moins une unité d'isomérisation et au moins une unité d'ouverture des cycles naphthéniques, la combinaison ayant comme caractéristique de réaliser un épuisement du méthyl-cyclohexane, et des paraffines en C<sub>7</sub> normales et mono branchées responsables de l'abaissement de l'indice d'octane. On entend par épuisement le fait de convertir lesdits composés par recyclage systématique dans une unité appropriée de la combinaison d'unités intégrées au procédé selon l'invention, les dits composés ayant été préalablement isolés dans au moins une unité de séparation.

**[0016]** Les nombreuses variantes qui seront décrites dans la suite du texte ont toutes en commun cette notion d'épuisement.

**[0017]** Par ailleurs, le toluène présent dans la charge fraîche est totalement hydrogéné ce qui permet de limiter la teneur en aromatiques dans l'isomérat produit.

**[0018]** L'art antérieur décrit ci-dessus fait apparaître individuellement les unités qui sont utilisées dans la présente invention, mais il ne les combine pas de la manière décrite par la Demanderesse, c'est-à-dire avec des recyclages à épuisement des paraffines normales et monobranchées, en particulier des paraffines normales et monobranchées en C<sub>7</sub> non converties d'une part, et des naphthènes, en particulier du méthyl-cyclohexane, et des aromatiques, en particulier du toluène, d'autre part.

Présentation sommaire de l'invention :

**[0019]** La présente invention concerne un procédé de production de paraffines multi-branchées à 7 atomes de carbone, permettant d'obtenir un isomérat ayant un indice d'octane au moins égal à 80 avec une teneur en composés aromatiques inférieure à 1%, à partir d'une charge comprenant en majeure partie des hydrocarbures à 7 atomes de carbone appartenant aux familles des paraffines, des naphthènes et des aromatiques selon les revendications 1 à 6. Dans la suite de la description, on utilisera l'abréviation coupe C<sub>7</sub> pour désigner une charge comprenant une majeure partie d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, cette coupe C<sub>7</sub> étant généralement issue d'un naphta de première distillation, et ayant une composition chimique qui varie avec l'origine de la coupe naphta dans les fourchettes typiques données ci dessous :

- normal-heptane de 20 à 35 % poids,
- méthyl-2 hexane de 5 à 10 % poids,
- méthyl-3 hexane de 10 à 15% poids,
- méthyl-cyclohexane de 10 à 25 % poids,
- toluène de 4 à 15 % poids.

**[0020]** Cette coupe en C<sub>7</sub> est donc composée de paraffines en C<sub>7</sub>, à peu près également réparties en paraffines monobranchées et normales, de naphthènes en C<sub>7</sub> dont le représentant principal est le méthyl-cyclohexane et d'aromatiques en C<sub>7</sub>, dont l'unique représentant est le toluène.

**[0021]** L'objectif du procédé objet de la présente invention est de transformer cette coupe C<sub>7</sub> en une coupe contenant majoritairement, c'est-à-dire au moins 70% poids, de préférence au moins 85% poids, des paraffines en C<sub>7</sub> multi-branchées, c'est-à-dire présentant un degré de branchement supérieur ou égal à deux.

**[0022]** Ces paraffines multi-branchées vont conférer à la coupe correspondante un indice d'octane recherche (RON) élevé, c'est-à-dire d'au moins 80, et qui peut atteindre et même dépasser 87. Ce nombre d'octane peut en pratique être légèrement inférieur en raison de la présence résiduelle d'environ 10 % ou moins de paraffines normales et monobranchées.

**[0023]** La transformation de la coupe C<sub>7</sub> de départ en la coupe C<sub>7</sub> finale, composée d'une majorité de paraffines dibranchées nécessite plusieurs types de réaction :

- 1) la transformation des normales paraffines en paraffines branchées et des paraffines mono branchées en multi-branchées qui est réalisée par une unité d'isomérisation travaillant sous pression partielle d'hydrogène, et qu'on appelle pour cette raison unité d'hydroisomérisation.
- 2) la transformation des naphthènes, essentiellement le méthyl-cyclohexane en paraffines multibranchées qui nécessite une première étape d'ouverture du cycle naphténiq pour transformer le méthyl-cyclohexane en paraffines, puis la transformation ultérieure de ces paraffines en paraffines multibranchées dans l'unité d'isomérisation. L'unité d'ouverture des cycles naphténiq est également opérée sous pression partielle d'hydrogène.
- 3) la transformation du toluène en méthyl-cyclohexane qui a lieu soit dans une unité spécifique d'hydrogénation, soit dans l'unité d'isomérisation, soit dans l'unité d'ouverture de cycles.

**[0024]** L'invention porte plus précisément sur le traitement de la coupe à 7 atomes de carbone et permet de transformer la dite coupe C<sub>7</sub> issue du naphta de première distillation en une coupe à 7 atomes de carbone composée d'une majorité de paraffines di et tribranchées, c'est-à-dire contenant au moins 70% poids, de préférence au moins 85% poids de paraffines multibranchées.

**[0025]** Pour réaliser ces transformations, le procédé fait appel à au moins une unité d'isomérisation, une unité d'ouverture des cycles naphténiq et une étape de séparation comportant au moins une colonne à distiller, éventuellement complétée par une unité permettant d'effectuer la séparation des normales et mono- paraffines d'une part, et des paraffines di- et tribranchées d'autre part. Ces unités sont combinées de manière à recycler jusqu'à épuisement le méthylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées. De manière générale, une unité pourra comporter un ou plusieurs réacteurs.

**[0026]** Les schémas qui sont décrits dans la présente invention permettent de répondre à la demande d'octane dans le respect des teneurs admissibles en aromatiques dans l'essence, en maximisant la formation de composés paraffiniques multibranchés après avoir séparé la coupe naphta d'origine en 3 fractions:

- 1) une fraction de tête comportant essentiellement les composés à 5 et 6 atomes de carbone qui est envoyée dans une isomérisation spécifique dont les conditions opératoires et le catalyseur peuvent être différents de ceux utilisés pour l'isomérisation de la coupe C<sub>7</sub>.
- 2) une fraction à 7 atomes de carbone qui fait l'objet du traitement décrit dans la présente invention et qui aboutit à un effluent à 7 atomes de carbone contenant au moins 70 % poids, de préférence au moins 85% poids, de

paraffines di et tribranchées et dont le nombre d'octane est d'au moins 80, de préférence compris entre 80 et 87. Cette fraction à 7 atomes de carbone pourra éventuellement avant le traitement décrit dans la présente invention subir un prétraitement permettant de réduire jusqu'à des valeurs inférieures à 0,5 % poids la teneur en toluène au travers d'une unité spécifique d'hydrogénation.

3) une fraction de fond contenant essentiellement les composés à 8 atomes de carbone et plus qui est envoyée dans une unité de reformage catalytique.

**[0027]** La présente invention porte donc sur le traitement de la fraction à 7 atomes de carbone issue du fractionnement décrit ci-dessus, mais étant donné les performances de l'unité de fractionnement du naphta, on pourra trouver dans la dite coupe C<sub>7</sub> jusqu'à 10 % de composés plus légers ayant 6 atomes de carbone ou moins, et jusqu'à 10 % de composés plus lourds ayant 8 atomes de carbone et plus.

#### Description de l'invention :

**[0028]** La présente invention a pour objet un procédé de production d'un isomérait de RON au moins égal à 80 et contenant moins de 1% poids d'aromatiques à partir d'une coupe majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, et contenant des paraffines, des naphthènes et des aromatiques, le dit procédé comprenant au moins une unité d'isomérisation, au moins une unité d'ouverture des cycles naphthéniques et au moins une unité de séparation, caractérisé en ce que les dites unités sont combinées de manière à recycler jusqu'à épuisement le méthylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées. Dans la coupe initiale majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, les paraffines, les naphthènes et les aromatiques sont en proportion quelconque.

**[0029]** On entend par épuisement le fait de convertir le méthylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées par recyclage systématique dans une unité appropriée de la combinaison d'unités intégrées au procédé selon l'invention, les dits composés ayant été préalablement isolés dans au moins une unité de séparation. Au moins une des unités de séparation est une colonne de distillation alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, et dont on extrait a) un flux de tête qui, après éventuelle séparation supplémentaire, donne l'isomérait produit, b) un flux latéral, qui alimente seul ou en mélange une des unités d'isomérisation, à partir duquel on convertit à épuisement les paraffines normales et monobranchées, et c) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le méthylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

**[0030]** On pourra tolérer jusqu'à 1 % poids de nC7 dans l'isomérait constituant le flux de tête mais si possible moins de 0,5 % pds. Selon l'invention (Cf figure 1), une première unité d'isomérisation est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de l'isomérisation, après stabilisation, étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente la colonne de distillation, et l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la dite colonne, l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles étant recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral issu de la dite colonne.

**[0031]** Dans une seconde variante de l'invention, une unité d'isomérisation est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de l'isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente la colonne de distillation et l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la dite colonne, l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles étant recyclé en mélange avec la charge fraîche en entrée de la dite colonne.

**[0032]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, une des unités d'isomérisation, appelée première isomérisation, est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de cette première isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente une seconde unité d'isomérisation distincte de la première unité d'isomérisation, l'effluent de cette seconde unité d'isomérisation étant, après stabilisation, envoyé comme charge de la colonne de distillation et l'unité d'ouverture de cycles étant alimentée par le flux de fond de la colonne de distillation, l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles étant recyclé en mélange avec la charge fraîche à l'entrée de la seconde unité d'isomérisation.

**[0033]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, une des unités d'isomérisation, appelée première isomérisation, est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de cette première isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente l'unité d'ouverture de cycles, l'effluent de cette unité d'ouverture de cycles alimente une seconde unité d'isomérisation distincte de la première isomérisation, et l'effluent de cette seconde unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente la colonne de distillation, le flux de fond de la colonne de distillation alimentant en mélange avec la charge fraîche l'unité d'ouverture de cycles.

**[0034]** Dans une troisième variante de l'invention, une des unités d'isomérisation, appelée première isomérisation, est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de cette première isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente la colonne de distillation, et le flux de fond de la colonne de distillation alimente l'unité d'ouverture

de cycles, l'effluent de cette unité d'ouverture de cycles alimente une seconde unité d'isomérisation distincte de la première isomérisation, l'effluent de cette seconde isomérisation, après stabilisation, alimente en mélange avec la charge fraîche la colonne de distillation.

**[0035]** Dans une quatrième variante du procédé selon l'invention le flux de tête de la colonne de distillation est envoyé dans une unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées soit en entrée de la colonne, en mélange avec la charge fraîche, soit en entrée de la première unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat produit.

**[0036]** L'unité de séparation utilisée pourra être basée sur toute technique connue de l'homme de l'art par exemple une unité d'adsorption sur tamis moléculaire telle que celle décrite dans la demande de brevet US2002/0045793 A1. L'adsorbant utilisé dans ladite unité pourra être tout adsorbant connu de l'homme de l'art permettant de faire cette séparation, par exemple les adsorbants décrits dans le brevet US 6 353 144, la demande de brevet FR 02/09841 (adsorbant non-homogène constitué d'au moins un cristal formé d'un coeur et d'une couche extérieure continue présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5) et la demande de brevet US2002/0045793 A1. On peut également envisager d'utiliser un ou plusieurs modules membranaires pour cette séparation, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A1- 0 922 748.

**[0037]** Pour chacune des variantes de l'invention, la colonne de distillation pourra éventuellement être du type colonne à paroi interne (divided-wall column dans la terminologie anglo-saxonne), qui est une technologie qui s'applique bien au cas où l'on a un soutirage latéral.

**[0038]** Dans les exemples décrits ci-après, l'une des unités de séparation mise en jeu est alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, et on extrait de cette unité de séparation d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et naphthéniques qui alimente une colonne de distillation dont on extrait a) un flux de tête qui est l'isomérat produit, et b) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le méthylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

**[0039]** On pourra tolérer jusqu'à 1 % poids de nC7 dans l'isomérat constituant le flux de tête mais si possible moins de 0,5 % pds.

**[0040]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'isomérisation, l'effluent d'isomérisation, après stabilisation, alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec la charge fraîche, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphthéniques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphthéniques est envoyé en charge de l'unité d'ouverture de cycles, dont l'effluent est recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec la charge fraîche et le recycle provenant de l'unité de séparation.

**[0041]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, la charge fraîche alimente, après stabilisation, l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphthéniques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphthéniques est envoyé en charge de l'unité d'ouverture de cycles, dont l'effluent est recyclé en mélange avec la charge fraîche et l'effluent de l'unité d'isomérisation en entrée de la stabilisation.

**[0042]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de l'unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphthéniques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphthéniques est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

**[0043]** Dans les exemples décrits ci-après, l'une des unités de séparation mise en jeu est une colonne de distillation alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, dont on extrait a) un flux de tête qui alimente une seconde unité de séparation dont on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une des unités d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui est l'isomérat produit, et b) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le méthylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

**[0044]** On pourra tolérer jusqu'à 1 % poids de nC7 dans l'isomérat mais si possible moins de 0,5 % pds. Un exemple ne faisant pas partie de l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'isomérisation, l'effluent d'isomérisation, après stabilisation, alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec la charge fraîche, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la

colonne de distillation riche en naphthéniques est envoyé en charge d'une unité d'ouverture de cycles dont l'effluent est recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec la charge fraîche et le recycle provenant de l'unité de séparation.

**[0045]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, la charge fraîche alimente, après stabilisation, la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une première unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne riche en naphthéniques est envoyé en charge d'une unité d'ouverture de cycles dont l'effluent est envoyé en charge d'une seconde unité d'isomérisation dont l'effluent est recyclé en mélange avec la charge fraîche et l'effluent recyclé de la première unité d'isomérisation en entrée de la stabilisation.

**[0046]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de cette unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

**[0047]** Dans un exemple ne faisant pas partie de l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité, après stabilisation, alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont envoyées en entrée d'une première unité d'isomérisation dont l'effluent est recyclé en entrée de stabilisation en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne alimente une seconde unité d'isomérisation, dont l'effluent est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

**[0048]** Au sens de la présente invention et des différentes variantes du procédé selon l'invention, on entend par flux "riche" en un composé, un flux dont la composition pondérale est telle que ledit composé représente au moins 50% poids, de préférence au moins 65 % poids et de manière encore plus préférée au moins 80% poids de la composition totale. L'hydrogénation du toluène peut être réalisée dans une unité d'hydrogénation spécifique. Cette unité peut être placée de manière à traiter l'ensemble de la charge fraîche, ou de manière à traiter uniquement la charge de l'unité d'ouverture de cycles ou d'une des unités d'isomérisation.

**[0049]** La description détaillée de l'invention est faite au moyen de la figure 1 qui présente un schéma de procédé de l'invention dans une de ses variantes préférées. La description détaillée de cette variante inclut l'exemple qui l'illustre.

**[0050]** D'autres variantes sont possibles, mais ne seront pas toutes décrites de manière détaillée.

**[0051]** Dans l'exemple qui illustre la variante préférée (Cf figure 1), la charge à traiter (1) est introduite dans une colonne à distiller (A) comportant 88 plateaux réels au niveau du plateau 50. La charge fraîche (1) a dans l'exemple considéré la composition suivante (en % poids) et un débit massique donné ci-après : % poids

diméthyl 2-3 butane	0,01
méthyl-2 pentane	0,10
méthyl-3 pentane	0,14
n-hexane	1,41
méthyl-cyclopentane	0,79
cyclohexane	1,64
benzène	0,18
triméthyl 2-2-3 butane	0,06
diméthyl 2-2 pentane	0,15
diméthyl 2-3 pentane	3,66
diméthyl 2-4 pentane	0,42
diméthyl 3-3 pentane	0,24
méthyl-2 hexane	9,39
méthyl-3 hexane	12,68
éthyl-3 pentane	1,16
n-heptane	31,20
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,89

## EP 1 496 099 B1

(suite)

5	cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,40
	trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,29
	trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	4,33
	méthyl-cyclohexane	12,43
	éthyl-cyclopentane	0,70
10	toluène	13,23
	C <sub>8+</sub>	0,50
	débit total (kg /h)	11117

15 **[0052]** En tête de la colonne (A) sort un flux (2) qui correspond à l'isomérat produit et dont la composition pondérale et le débit massique sont les suivants :

20	isopentane	4,23
	diméthyl 2-2 butane	0,22
	diméthyl 2-3 butane	0,18
	méthyl-2 pentane	0,83
	méthyl-3 pentane	0,53
	n-hexane	2,21
	méthyl-cyclopentane	0,97
25	cyclohexane	1,93
30	benzène	0,18
	triméthyl 2-2-3 butane	8,12
	diméthyl 2-2 pentane	22,04
	diméthyl 2-3 pentane	0,88
	diméthyl 2-4 pentane	47,23
	diméthyl 3-3 pentane	3,07
	méthyl-2 hexane	4,34
35	méthyl-3 hexane	1,79
40	éthyl-3 pentane	0,06
	n-heptane	0,50
	diméthyl-1,1 cyclopentane	0,20
	cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,08
	trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,07
	trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,06
	méthyl-cyclohexane	0,28
45	éthyl-cyclopentane	0,00
50	toluène	0,00
	C <sub>8+</sub>	0,00
	débit total (kg /h)	9317

55 **[0053]** Le RON de cet isomérat (flux 2) est de 84,2 et sa teneur en aromatiques est de 0,18 % pds. Au niveau du plateau 44 est soutiré un flux (3) contenant une majorité (au moins 70%) de normal-heptane et de paraffines en C<sub>7</sub> monobranchées.

**[0054]** Au niveau du fond de la colonne (A) est soutiré un flux (4) qui est un flux riche en methylcyclohexane, toluène et n-heptane.

**[0055]** Ce flux (4) est envoyé dans une unité d'hydrogénation spécifique du toluène (B) puis dans une unité d'ouverture



## EP 1 496 099 B1

de cycles (C) qui produit un effluent (5) contenant principalement un mélange de paraffines résultant pour partie de l'ouverture des cycles, ainsi que le méthyl-cyclohexane non converti, le toluène étant totalement hydrogéné.

**[0056]** Le catalyseur utilisé pour l'unité d'ouverture de cycles pourra être tout catalyseur permettant de convertir par ouverture de cycle au moins 5% du méthylcyclohexane présent dans le mélange à traiter. Dans l'exemple illustrant la variante préférée, l'unité d'ouverture de cycles met en oeuvre un catalyseur à base d'iridium déposé sur alumine ou silice-alumine, tel que celui décrit dans la demande de brevet WO 02 /07881.

**[0057]** L'unité d'ouverture de cycles est opérée dans les conditions suivantes :

Température = 300 °C

Pression = 14 bar.eff

PPH = 10 h<sup>-1</sup>

Ratio molaire hydrogène/hydrocarbure = 6 moles/mole

**[0058]** La composition pondérale et le débit massique (hors hydrogène) du flux (5) correspondant à l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles sont les suivants :

C <sub>5</sub> -	1,82
paraffines C <sub>5</sub>	3,69
paraffines C <sub>6</sub>	1,72
méthyl-cyclopentane	0,00
cyclohexane	0,00
benzène	0,00
paraffines C <sub>7</sub>	71,13
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,39
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,37
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,40
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,40
méthyl-cyclohexane	19,18
éthyl-cyclopentane	0,39
toluène	0,00
C <sub>8</sub> +	0,51
débit total (kg /h)	10962

**[0059]** Le flux (5) est mélangé avec le flux (3) pour donner un flux (6) qui est introduit dans une unité d'isomérisation (D) mettant en oeuvre un catalyseur à base de platine sur alumine chlorée tel que décrit dans la demande de brevet US2002/0002319 A1.

**[0060]** L'unité d'isomérisation travaille aux conditions suivantes :

Température = 90 °C

Pression = 30 bar.eff

PPH = 1 h<sup>-1</sup>

Ratio molaire hydrogène/hydrocarbure = 0,2 mole/mole

**[0061]** La composition pondérale et le débit massique (hors hydrogène) du flux (7) correspondant à l'effluent de l'unité d'isomérisation sont les suivants :

C <sub>5</sub> -	2,54
isopentane	0,56
diméthyl 2-2 butane	0,03
diméthyl 2-3 butane	0,02
méthyl-2 pentane	0,10
méthyl-3 pentane	0,05
n-hexane	0,12

(suite)

	méthyl-cyclopentane	0,04
	cyclohexane	0,10
5	benzène	0,00
	triméthyl 2-2-3 butane	1,63
	diméthyl 2-2 pentane	3,26
	diméthyl 2-3 pentane	4,08
10	diméthyl 2-4 pentane	8,16
	diméthyl 3-3 pentane	4,08
	méthyl-2 hexane	22,04
	méthyl-3 hexane	16,32
	éthyl-3 pentane	0,82
15	n-heptane	21,22
	diméthyl-1,1 cyclopentane	0,33
	cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,32
20	trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,34
	trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,32
	méthyl-cyclohexane	13,20
	éthyl-cyclopentane	0,32
25	toluène	0,00
	C <sub>8+</sub>	0,00
	débit total (kg /h)	70847

30 **[0062]** L'effluent (7) de l'unité d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation (E) d'où l'on sort en tête un flux (9) comprenant les gaz légers qui résultent des réactions de craquage au sein de l'unité d'isomérisation (coupe C<sub>5-</sub>) et en fond un flux (8) dont la composition est très proche de celle du flux (7) et qui est réintroduit en tête de la colonne (A) au niveau du plateau 12.

**[0063]** Le débit massique (hors hydrogène) du flux (9) s'élève à 1800 kg/h.

35 **[0064]** On peut vérifier globalement que le débit massique du flux (1) est égal à la somme des débits massiques des flux (2) et (9).

## Revendications

40 **1.** Procédé de production d'un isomérat de RON au moins égal à 80, formé d'au moins 70% poids de paraffines en C7 multibranchées et contenant moins de 1% poids d'aromatiques à partir d'une coupe majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, et contenant des paraffines, des naphènes et des aromatiques, dans lequel est compris au moins une unité d'isomérisation, au moins une unité d'ouverture des cycles naphéniques et au moins une unité de séparation, dans lequel au moins une des unités de séparation est une colonne de distillation alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, et dont on extrait a) un flux de tête qui, après éventuelle séparation supplémentaire, donne l'isomérat produit, b) un flux latéral qui alimente seul ou en mélange une des unités d'isomérisation, à partir duquel on convertit à épuisement les paraffines normales et monobranchées, et c) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le méthyl-cyclohexane contenus dans la charge fraîche, dans lequel une première unité d'isomérisation est alimentée par un soutirage latéral issu de ladite colonne de distillation, l'effluent de l'isomérisation, après stabilisation, étant renvoyé à ladite colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, dans lequel la charge fraîche alimente la colonne de distillation et dans lequel l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la dite colonne, l'effluent de cette unité d'ouverture de cycles étant recyclé soit en entrée de la première unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral issu de la dite colonne soit en mélange avec la charge fraîche en entrée de la dite colonne.

**2.** Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles alimente une seconde unité

d'isomérisation au lieu d'être recyclé en entrée de la première unité d'isomérisation ou d'être recyclé en mélange avec la charge fraîche en entrée de la colonne de distillation et dans lequel l'effluent de ladite seconde unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente en mélange avec la charge fraîche la colonne de distillation.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2 dans lequel le flux de tête de la colonne de distillation est envoyé dans une unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclés soit en entrée de la colonne, en mélange avec la charge fraîche, soit en entrée de la première unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel, la colonne de distillation est du type colonne à paroi interne.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le toluène est hydrogéné dans une unité d'hydrogénation spécifique, cette unité étant placée soit de manière à traiter l'ensemble de la charge fraîche, soit de manière à traiter uniquement la charge de l'unité d'ouverture de cycles ou d'une des unités d'isomérisation.
6. Procédé de production d'un isomérat selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'isomérat est formé d'au moins 85% poids de paraffines en C7 multibranchées.

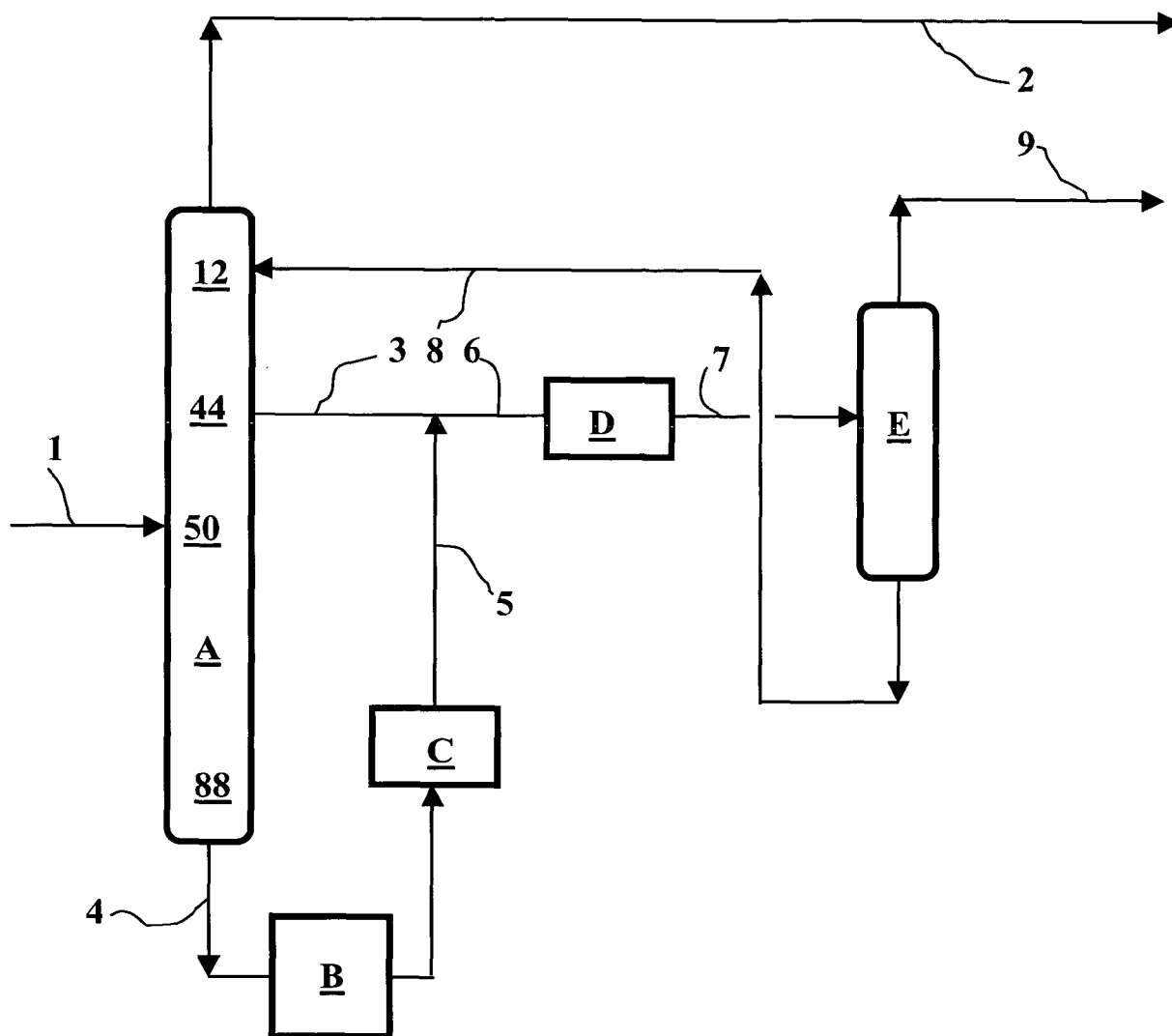
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Isomerats mit einer RON von wenigstens gleich 80, das aus wenigstens 70 Gew.-% mehrfach verzweigten C7-Paraffinen gebildet ist und weniger als 1 Gew.-% Aromaten enthält, ausgehend von einem Schnitt, der mehrheitlich aus Kohlenwasserstoffen mit 7 Kohlenstoffatomen besteht und Paraffine, Naphtene und Aromaten enthält, wobei wenigstens eine Isomerisierungseinheit, wenigstens eine Einheit zur Öffnung der Naphthenringe und wenigstens eine Trenneinheit einbezogen sind, wobei wenigstens eine der Trenneinheiten eine Destillationssäule ist, die durch ein Gemisch aus verschiedenen Strömen gespeist wird, von denen wenigstens einer aus der frischen Charge stammt und aus dem a) ein Kopfstrom, der nach einer eventuellen zusätzlichen Trennung das Isomerat-Produkt ergibt, b) ein Seitenstrom, der allein oder in einem Gemisch eine der Isomerisierungseinheiten speist, von dem die normalen und einfach verzweigten Paraffine bis zur Erschöpfung umgewandelt werden, und c) ein Sumpfstrom, von dem das in der frischen Charge enthaltene Toluol und Methylcyclohexan bis zur Erschöpfung recycelt werden, abgezogen werden, wobei eine erste Isomerisierungseinheit durch einen aus der Destillationssäule stammenden Seitenabzug gespeist wird, wobei der Isomerisierungs-Abstrom nach der Stabilisierung auf einen über dem Seitenabzugboden befindlichen Boden zu der Destillationssäule zurückgeführt wird, wobei die frische Charge die Destillationssäule speist und wobei die Ringöffnungseinheit durch den Sumpfstrom der Säule gespeist wird, wobei der Abstrom dieser Ringöffnungseinheit entweder am Eingang der ersten Isomerisierungseinheit gemischt mit dem aus der Säule stammenden Seitenabzugstrom oder gemischt mit der frischen Charge am Eingang der Säule recycelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Abstrom der Ringöffnungseinheit eine zweite Isomerisierungseinheit speist, anstatt am Eingang der ersten Isomerisierungseinheit recycelt zu werden oder gemischt mit der frischen Charge am Eingang der Destillationssäule recycelt zu werden, und wobei der Abstrom der zweiten Isomerisierungseinheit nach der Stabilisierung gemischt mit der frischen Charge die Destillationssäule speist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Kopfstrom der Destillationssäule in eine Trenneinheit geleitet wird, von der einerseits die normalen und einfach verzweigten Paraffine, die entweder am Eingang der Säule gemischt mit der frischen Charge oder am Eingang der ersten Isomerisierungseinheit gemischt mit dem Seitenabzugstrom recycelt werden, und andererseits ein Strom extrahiert wird, der reich an zweifach und dreifach verzweigten Paraffinen ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Destillationssäule vom Typ Säule mit Innenwand ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Toluol in einer spezifischen Hydrierungseinheit hydriert wird, wobei diese Einheit derart angeordnet wird, dass entweder die Gesamtheit der frischen Charge behandelt wird, oder derart, dass nur die Charge der Ringöffnungseinheit oder einer der Isomerisierungseinheiten behandelt wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Isomerats nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Isomerat aus wenigstens

85 Gew.-% mehrfach verzweigten C7-Paraffinen gebildet ist.

## Claims

1. Process for the production of an isomerate with a RON that is at least equal to 80, formed by at least 70% by weight of multibranched C<sub>7</sub> paraffins and containing less than 1% by weight of aromatic compounds, starting with a fraction consisting mostly of hydrocarbons with 7 carbon atoms, and containing paraffins, naphthenes, and aromatic compounds, said process comprising at least one isomerization unit, at least one unit for opening naphthene rings, and at least one separation unit, wherein at least one of the separation units is a distillation column fed by a mixture of different streams, at least one of which is obtained from fresh feedstock, and from which is extracted a) a top stream which, after optional supplemental separation, provides the produced isomerate, b) a side stream that feeds, alone or in a mixture, one of the isomerization units, from which the normal paraffins and monobranched paraffins are converted to exhaustion, and c) a bottom stream, from which the toluene and the methyl cyclohexane contained in the fresh feedstock are recycled to exhaustion, wherein a first isomerization unit is fed by a side stream obtained from said distillation column, the isomerization effluent, after stabilization, being sent to said distillation column on a plate located above the side draw-off plate, wherein the fresh feedstock feeds the distillation column and wherein the ring opening unit is fed by the bottom stream from said column, the effluent from this ring opening unit being recycled either at the inlet of the isomerization unit, mixed with the side draw-off stream obtained from said column, or mixed with fresh feedstock, at the inlet of said column.
2. Process according to claim 1, wherein the effluent of the ring opening unit feeds a second isomerization unit instead of being recycled at the entrance of the first isomerization unit or recycled in mixture with the fresh charge at the entrance of the distillation column and wherein the effluent of the second isomerization unit, after stabilization, feeds the distillation column in mixture with the fresh charge.
3. Process according to one of claims 1 or 2, wherein the top stream from the distillation column is sent into a separation unit from which is extracted, on the one hand, the normal paraffins and mono-paraffins that are recycled either at the inlet of the column, mixed with fresh feedstock, or at the inlet of the first isomerization unit, mixed with the side draw-off stream and, on the other hand, a stream rich in di- and tri-branched paraffins.
4. Process according to one of claims 1 to 3, wherein the distillation column is of the column type with an internal wall.
5. Process according to one of claims 1 to 4, wherein the toluene is hydrogenated in a specific hydrogenation unit, this unit being placed either so as to treat all of the fresh feedstock, or so as to treat only the feedstock for the ring opening unit or one of the isomerization units.
6. A process for the preparation of an isomerate according to any one of claims 1 to 5, wherein the isomerate is formed from at least 85% by weight of multiply branched C7-paraffins.



**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- FR 2828205 A [0008]
- WO 0207881 A [0013] [0056]
- US 5382731 A [0013]
- US 5463155 A [0013]
- US 5770042 A [0013]
- US 2915571 A [0013]
- US 20020045793 A1 [0036]
- US 6353144 B [0036]
- FR 0209841 [0036]
- EP 0922748 A1 [0036]
- US 20020002319 A1 [0059]