



(11) **EP 1 640 435 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
03.10.2007 Bulletin 2007/40

(51) Int Cl.:
C10G 67/04 *(2006.01)* **C10G 67/06** *(2006.01)*
C07C 9/16 *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **05291857.0**

(22) Date de dépôt: **07.09.2005**

(54) **Procédé d'isomérisation d'une coupe C7 avec coproduction d'une coupe aromatique riche en toluène**

Verfahren zur Isomerisierung von einer C7-Fraktion mit Koproduktion von einer aromatischen Toluenreichen Fraktion

Process of isomerisation of a C7 cut with coproduction of an aromatic cut comprising mainly toluene

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

(30) Priorité: **22.09.2004 FR 0409999**

(43) Date de publication de la demande:
29.03.2006 Bulletin 2006/13

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

(72) Inventeurs:
• **Broutin, Paul**
69630 Chaponost (FR)

• **Casanave, Dominique**
69360 St Symphorien d'Ozon (FR)
• **Joly, Jean-Francois**
69006 Lyon (FR)
• **Jolimaitre, Elsa**
69001 Lyon (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 462 673 **US-A- 6 069 289**
US-B1- 6 338 791

EP 1 640 435 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

DescriptionDomaine 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 du procédé d'isomérisation des paraffines normales en paraffines ramifiées.

[0002] Ce procédé revêt actuellement une importance croissante dans l'industrie pétrolière.

[0003] Les schémas actuels de valorisation du naphta (coupe C₅-C₁₀) issu de la distillation atmosphérique du pétrole comprennent le plus souvent un fractionnement produisant :

- un naphta léger (coupe C₅-C₆) qui est envoyé à l'isomérisation,
- un naphta lourd (coupe C₇-C₁₀) qui est envoyé au reformage catalytique.

[0004] 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 des paraffines et de déshydrogénation des naphènes.

[0005] 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).

[0006] Les aromatiques présentent de hauts indices d'octane favorables à leur utilisation dans les moteurs à allumage commandé, mais pour des raisons environnementales, leur teneur totale dans les essences se trouvent de plus en plus limitée.

[0007] 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.

[0008] Aussi est il impératif de développer de nouveaux procédés permettant de synthétiser des bases d'essence exemptes d'aromatiques mais présentant de forts indices d'octane.

[0009] La présente invention concerne plus particulièrement l'isomérisation de la fraction riche en C₇ issue du naphta de distillation atmosphérique.

[0010] Le tableau 1 ci-dessous donne l'indice d'octane recherche (RON) et les points d'ébullition des principaux composés hydrocarbonés présents dans la coupe C₇ issue du naphta de distillation atmosphérique:

Tableau 1

	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
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_7 montre que les isomères du normal-heptane ($n-C_7$) 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.

[0013] Ces composés doivent donc être le plus possible transformés en paraffines di ou tribranchées dans le procédé d'isomérisation.

[0014] Concernant le normal-heptane, son indice d'octane étant nul, il doit impérativement être converti à extinction dans le procédé d'isomérisation.

[0015] On pourra tolérer jusqu'à 1 % pds de nC_7 dans l'isomérat et si possible moins de 0,5 % pds.

[0016] Par ailleurs, le toluène présent dans la charge fraîche peut être totalement hydrogéné en méthyl-cyclohexane (MCH), soit dans une unité d'hydrogénation spécifique, soit dans l'unité d'isomérisation des paraffines qui possède une fonction hydrogénante.

[0017] Cette dernière éventualité n'est cependant pas souhaitable car le toluène possède un excellent RON au contraire de celui du MCH, et il peut donc être intéressant de l'isoler soit en vue d'une utilisation en tant que solvant ou comme base pétrochimique, soit en vue de le réintroduire dans le pool essence comme améliorant de l'indice d'octane à une teneur autorisée par les spécifications.

[0018] Le méthyl-cyclohexane (MCH) présent dans la charge en quantité relativement importante, est très peu affecté par l'isomérisation, les catalyseurs d'isomérisation ne favorisant pas l'ouverture des cycles naphthéniques dans leurs conditions habituelles de mise en oeuvre.

[0019] Or la charge en C_7 peut contenir jusqu'à 30 % pds de méthyl-cyclohexane, composé dont le RON est inférieur à 75, ce qui grève notablement le RON de l'isomérat C_7 obtenu.

[0020] Il peut donc être intéressant de faire appel à une unité d'ouverture de cycles qui va convertir essentiellement le MCH en paraffines normales et branchées et à envoyer ces paraffines vers l'unité d'isomérisation.

[0021] Il peut également être intéressant de convertir les naphthènes en aromatiques dans une unité de déshydrogénation spécifique et d'extraire ensuite les aromatiques obtenus de manière à n'envoyer à l'isomérisation que les paraffines.

[0022] Les deux possibilités évoquées ci dessus sont bien évidemment exclusives l'une de l'autre puisqu'il n'y aurait aucun sens à utiliser un réacteur d'ouverture de cycles naphthéniques si l'on a préalablement convertis ceux ci en aromatiques puis éliminés ces derniers.

[0023] Ces diverses possibilités font partie de la présente invention et seront présentées plus loin comme des variantes.

[0024] Le problème que cherche à résoudre la présente invention est donc celui de la production de bases d'essence à partir d'une coupe en C_7 qui répondent à un indice d'octane recherche (RON) d'au moins 80, avec une teneur en composés aromatiques limitée, ce qui permet d'anticiper la nouvelle réglementation sur les spécifications du pool essence.

[0025] La solution proposée dans la présente invention consiste en un procédé de traitement d'une coupe C_7 , généralement issue d'une distillation atmosphérique, de manière à obtenir deux coupes :

- une première coupe contenant majoritairement des paraffines et des naphthènes qui est envoyée dans une unité d'isomérisation, et
- une deuxième coupe contenant majoritairement des composés aromatiques et notamment du toluène, qui pourra selon les besoins, être valorisée comme solvant, comme base pour la pétrochimie, ou être réintroduite au moins en partie dans le pool essence, tout en respectant la spécification sur la teneur finale en aromatiques.

[0026] L'unité d'isomérisation produit des effluents majoritairement paraffiniques, et il est possible de les traiter dans une unité de séparation des paraffines normales et mono branchées d'une part et des paraffines di et tri branchées d'autre part, de manière à recycler jusqu'à épuisement les paraffines normales et mono branchées en tête de l'unité d'isomérisation.

[0027] La quantité de naphthéniques que l'on peut admettre dans la charge à l'entrée de l'isomérisation n'est limitée que par le RON de l'isomérat produit.

[0028] En pratique la teneur en naphthéniques dans la charge d'entrée à l'isomérisation se situe aux environs de 20% poids pour la plupart des charges en C_7 issue d'un naphta de distillation atmosphérique.

[0029] Dans les cas où la teneur en composés naphthéniques serait trop élevée, il sera toujours possible d'utiliser la variante consistant à déshydrogéner préalablement les naphthènes en aromatiques ou celle prenant en compte l'ouverture des cycles naphthéniques, comme il sera expliqué plus loin.

[0030] Un des avantages de l'invention est précisément en utilisant la variante adaptée, de pouvoir traiter une charge en C_7 ayant une répartition quelconque en paraffines, naphthènes et aromatiques. L'invention permet donc d'obtenir un isomérat contenant une majorité de paraffines di et tri branchées dont le RON peut atteindre facilement 80 ou plus.

[0031] En incorporant à cet isomérat des quantités limitées de composés aromatiques, notamment du toluène extrait en amont de l'unité d'isomérisation, il est possible de porter le RON à des valeurs de 85 ou plus.

Examen de l'art antérieur :

[0032] La séparation entre les aromatiques et les paraffines peut se faire soit par extraction au solvant, soit par distillation extractive.

[0033] Il existe de nombreux brevets mettant en oeuvre ces techniques pour extraire le benzène et /ou le toluène. Nous citerons à titre d'exemples les brevets US 5,723 026; US 4, 168 209; US 3, 884 769.

[0034] Dans le cas où la séparation est réalisée par extraction au solvant, une mise en oeuvre de type contacteur membranaire peut être utilisée.

[0035] D'autres techniques de séparation sont également envisageables:

- Par adsorption sur des zéolithes ou du charbon actif, du gel de silice, de l'alumine ou des adsorbants polymériques. Takahashi et al. dans AIChE Journal, 48(7), pp. 1457-1468, 2002 ont montré que des zéolithes de type faujasite adsorbent sélectivement les composés aromatiques.
- Par séparation sur membrane les matériaux membranaires utilisés pouvant être des matériaux minéraux (par exemple de type zéolithiques) ou des polymères. Les brevets US 5, 643 442; US 5,635 055 et US 6, 187 987 proposent par exemple de séparer sélectivement les aromatiques grâce à une membrane en polyimide.

[0036] Yoshikawa et Tsubouchi ont publié une étude dans la revue "Separation Science and Technology", 35 (12), pp 1863-1878, 2000 montrant que des membranes en copolymères gréffés pouvaient également permettre cette séparation.

[0037] Des membranes zéolithiques de type structural faujasite ont également une bonne sélectivité vis à vis des molécules aromatiques, comme décrit dans les articles de Nair et al. dans Microporous and Mesoporous Materials, 48, pp 219-228, 2001 et de Jeong et al. dans Séparation Science and Technology, 37 (6), pp 1225-1239, 2002.

[0038] Des membranes liquides peuvent également être utilisées comme décrit par A.L. GOSWAMI et B. RAWAT dans Journal of Membrane Science n° 24, 145 de 1985.

[0039] Il existe relativement peu de brevets concernant la valorisation de la coupe C7 par isomérisation, la plupart d'entre eux concernant le traitement par isomérisation de coupes C5-C6. De plus, aucun de ces procédés ne permet la production simultanée d'une coupe aromatique.

[0040] Le brevet US 6,069 289 décrit un procédé de séparation de paraffines multibranchées, éventuellement couplé à une isomérisation, mais la charge traitée ne contient pas de composés naphténiques et aromatiques.

[0041] Le brevet US 6, 338 791 décrit un procédé de séparation couplé à un réacteur d'isomérisation. Le procédé de séparation permet de produire une coupe riche en paraffines multibranchées et éventuellement en composés cycliques saturés ou insaturés. Ce procédé permet de produire une seule coupe car les naphtènes et aromatiques de la charge ne sont pas séparés des paraffines, et sont introduits en mélange avec les paraffines dans le réacteur d'isomérisation.

Description sommaire des figures:

[0042]

La figure 1 représente un schéma de procédé selon l'invention ne contenant pas de colonne à distiller.

La figure 2 représente un schéma de procédé selon l'invention faisant appel à une colonne à distiller.

La figure 3 représente un schéma de procédé selon l'invention dans sa variante préférée faisant appel à une colonne à distiller et comportant, de façon optionnelle sur le flux de tête une unité de séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, et sur le flux de fond une unité d'ouverture des cycles naphténiques.

Présentation sommaire de l'invention :

[0043] La présente invention doit être replacée dans le contexte plus général du traitement de la coupe naphta issue de la distillation atmosphérique du brut.

[0044] La coupe naphta est généralement séparée en 3 fractions dans une colonne à distiller:

- 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 C₇.

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 paraffines di et tribranchées, et dont le nombre d'octane est compris entre 80 et 87.

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.

La présente invention porte sur le traitement de la fraction à 7 atomes de carbone issue du fractionnement précédent, mais étant donné les performances de la colonne de fractionnement du naphta, on pourra trouver dans la dite coupe C₇ jusqu'à 10 % de composés plus légers à 6 atomes de carbone ou moins, et jusqu'à 10 % de composés plus lourds à 8 atomes de carbone et plus.

La présente invention tient compte de ces composés adjacents à la coupe C7 proprement dite que l'on continuera à appeler par simplification "coupe C7".

La présente invention concerne donc un procédé de production de paraffines multi-branchées à 7 atomes de carbone à partir d'une charge comprenant en majeure partie des hydrocarbures 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 % poids, et préférentiellement inférieure à 0,5 % poids.
- Une coupe aromatique majoritairement constituée de toluène qui peut être utilisée comme solvant ou base pétrochimique ou être réintroduite dans le pool essence dans des proportions compatibles avec la spécification sur la teneur en aromatiques.

[0045] Généralement, la coupe C7 aura une composition située dans les fourchettes suivantes pour les principaux composés:

- normal-heptane de 20 à 40 % poids
- méthyl-2 hexane de 5 à 15 % poids
- méthyl-3 hexane de 10 à 20 % poids
- méthyl- cyclohexane de 5 à 30 % poids
- toluène de 4 à 15 % poids.

[0046] L'ensemble des paraffines représente donc de 55 à 90 % poids de la coupe, le méthylcyclohexane de 5 à 30 % poids et le toluène de 4 à 15 % poids.

[0047] La transformation de la coupe C7 de départ en la coupe C7 finale composée d'une majorité de paraffines di et tri branchées sera obtenue par l'enchaînement des étapes suivantes :

- 1) L'extraction des aromatiques de la charge C7 qui va laisser une coupe C7 ne contenant plus que des paraffines et des naphthènes.
- 2) La transformation des normales paraffines en paraffines branchées, et des paraffines mono branchées en paraffines multibranchées (di et tri branchées) qui est réalisée dans une unité d'isomérisation travaillant sous pression partielle d'hydrogène.
- 3) la séparation des paraffines normales et mono branchées d'une part et des paraffines di et tri branchées d'autre part, pourra être réalisée par distillation ou par un procédé de séparation par adsorption par exemple dans une unité de type PSA (Pressure Swing Adsorption qu'on peut traduire par unité d'adsorption par variation de pression) ou de type contre courant simulé (CCS) de manière à recycler vers l'unité d' isomérisation les paraffines normales et mono branchées.
- 4) De façon optionnelle, la déshydrogénation sélective des naphthènes en aromatiques qui se fera en amont de l'extraction des aromatiques.
- 5) De façon optionnelle et en alternative à l'option 4, une unité d'ouverture de cycles naphthéniques qui permet de convertir ces derniers en paraffines linéaires ou monobranchées qui seront envoyées à l'unité d'isomérisation.

L'invention s'applique à une coupe C7 issue d'un naphta de distillation atmosphérique, mais plus généralement elle s'applique à une coupe C7 ayant des proportions quelconques en paraffines, naphthènes et aromatiques.

On entend par proportions quelconques, tout jeu de proportion dans lequel les familles paraffines, naphthènes et aromatiques sont présentes sans limitation de leur teneur.

[0048] La présente invention se définit donc comme un procédé de production d'un isomérat de RON au moins égal à 80, et de coproduction d'une coupe aromatique constituée majoritairement de toluène, à partir d'une coupe constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone contenant des paraffines, des naphthènes et des aromatiques en proportion quelconque, le dit procédé faisant appel à au moins une unité d'extraction des aromatiques contenus dans la charge,

au moins une unité d'isomérisation, et au moins une unité de séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, caractérisé en ce que l'isomérat produit contient moins de 1% poids d'aromatiques et préférentiellement moins de 0,5 % poids d'aromatiques.

[0049] Selon une première variante de l'invention, la charge fraîche (1) est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) qui permet de produire d'une part une coupe aromatique contenant majoritairement du toluène (3), et d'autre part une coupe C7 désaromatisée (2) qui est envoyée comme charge d'une unité d'isomérisation (IS) dont l'effluent est après stabilisation (5), introduit dans une unité de séparation (SP) de laquelle on extrait d'une part les paraffines linéaires et mono branchées (8) qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation (IS) en mélange avec l'effluent (2) issu de l'unité d'extraction des aromatiques (EA), et d'autre part un flux (9) riche en paraffines di et tri branchées qui constitue l'isomérat produit.

[0050] Selon une seconde variante de l'invention, la charge fraîche (11). est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) qui permet de produire d'une part une coupe aromatique (23) contenant majoritairement du toluène, et d'autre part une coupe C7 désaromatisée (12) qui est introduite dans une colonne à distiller (CD) dont on extrait :

- a) un flux de tête (13) qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux de fond (15) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS)

l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation, après stabilisation, étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau d'alimentation de la colonne.

[0051] Selon une variante de la précédente, la charge fraîche (11). est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) qui permet de produire d'une part une coupe aromatique (23) contenant majoritairement du toluène, et d'autre part une coupe C7 désaromatisée (12) qui est introduite dans une colonne à distiller (CD) dont on extrait :

- a) un flux de tête (13) qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux latéral (14) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS)
- c) un flux de fond (15) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS) en mélange avec le flux latéral (14)

l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation, après stabilisation, étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau de sortie du flux latéral (14).

[0052] Selon une variante applicable lorsque le procédé selon l'invention comporte une colonne à distiller, le flux de tête (13) de la colonne de distillation (CD) est envoyé dans une unité de séparation (SP) des paraffines normales et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, les paraffines normales et mono branchées (21) étant réintroduites dans l'unité d'isomérisation (IS), et les paraffines di et tri branchées (20) constituant l'isomérat.

[0053] Selon une troisième variante de l'invention, le flux de fond (15) de la colonne de distillation (CD) est envoyé dans une unité d'ouverture des cycles naphthéniques (OC) de laquelle on extrait un effluent (16) qui est envoyé à l'unité d'isomérisation (IS).

[0054] Selon une variante qui constitue une sous variante de la précédente, le flux de fond (15) de la colonne de distillation (CD) est envoyé dans une unité d'ouverture des cycles naphthéniques (OC) de laquelle on extrait un effluent (16) qui est envoyé à l'alimentation de la colonne (CD) en mélange avec le flux (12) .

[0055] La colonne de distillation (CD) pourra avantageusement être du type colonne à paroi interne.

[0056] L'unité de séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, pourra être réalisée par un procédé d'adsorption de type PSA

[0057] Dans d'autres cas, la séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, pourra être réalisée par un procédé d'adsorption de type contre courant simulé (CCS).

[0058] L'extraction des aromatiques (EA) pourra être réalisée à l'aide d'un solvant.

[0059] Dans d'autres cas, l'unité d'extraction des aromatiques (EA) pourra être réalisée par distillation extractive.

[0060] Dans d'autres cas encore, l'unité d'extraction des aromatiques (EA) pourra être réalisée par adsorption ou par utilisation d'une membrane.

[0061] Dans toutes les variantes qui ne font pas appel à une unité d'ouverture des cycles naphthéniques, la charge en C7 pourra être introduite dans une unité de déshydrogénation spécifique des naphthènes, en amont de l'unité d'extraction des aromatiques.

Enfin dans certains cas, il pourra être intéressant de placer l'unité d'extraction des aromatiques de manière que la dite unité soit alimentée par le flux de fond de la colonne (CD), l'effluent désaromatisé de la dite unité étant envoyé à l'unité d'isomérisation (IS). Cette dernière variante est schématisée en pointillé sur la figure 2.

[0062] Selon cette dernière variante le schéma de procédé se décrit de la manière suivante :

La charge fraîche est introduite dans une colonne à distiller(CD) dont on extrait:

- a) un flux de tête (13) qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux de fond (15) qui alimente une unité d'extraction des aromatiques (EA) permettant de produire d'une part une coupe (25) contenant majoritairement des aromatiques, et d'autre part un effluent (26) qui est introduit dans l'unité d'isomérisation (IS),
- l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation après stabilisation étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau d'alimentation de la colonne.

[0063] Dans le cas où l'on extrait de plus un flux latéral de la colonne, la charge fraîche est introduite dans une colonne à distiller (CD) dont on extrait:

- a) un flux de tête qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux latéral (14) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS)
- c) un flux de fond (15) qui alimente une unité d'extraction des aromatiques (EA) permettant de produire d'une part une coupe (25) contenant majoritairement des aromatiques, et d'autre part un effluent (26) qui est introduit en mélange avec le flux (14) dans l'unité d'isomérisation (IS),

l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation après stabilisation étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau de sortie du flux latéral (14).

Description détaillée de l'invention :

[0064] La description détaillée de l'invention sera mieux comprise en suivant le schéma de procédé de la figure 1 pour la première partie de la description, puis des figures 2 et 3. pour la seconde partie de la description.

[0065] La charge utilisée pour illustrer l'invention est une coupe C7 issue d'un naphta de distillation atmosphérique. Elle a la composition chimique donnée ci dessous :

- normal-heptane de 20 à 40 % poids,
- méthyl-2 hexane de 5 à 15 % poids,
- méthyl-3 hexane de 10 à 20% poids,
- méthyl-cyclohexane de 5 à 30 % poids,
- toluène de 4 à 15 % poids.

[0066] Dans le schéma décrit à la figure 1, la charge fraîche (1) est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) de laquelle est extrait un flux (3) contenant une majorité de composés aromatiques et notamment du toluène et un flux (2) contenant une majorité de composés paraffiniques et naphéniques qui est envoyé dans l'unité d'isomérisation (IS).

L'effluent (5) de l'unité d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation (ST) qui permet de libérer un flux (6) constitué de gaz légers en tête

L'effluent (7) de la colonne de stabilisation (ST) contenant des paraffines di et tri branchées, des cycles naphéniques, mais encore des paraffines linéaires et monobranchées est envoyé dans une unité de séparation (SP) des paraffines linéaires et mono branchées d'une part et des paraffines di et tri branchées d'autre part .

L'effluent (9) de l'unité de séparation (SP) composé d'une majorité de paraffines di et tri branchées constitue l'isomérat, tandis que l'effluent (8) de l'unité de séparation (SP) constitué d'une majorité de paraffines linéaires et mono branchées est renvoyé vers l'unité d'isomérisation en mélange avec le flux (2).

Le flux (4) est constitué d'hydrogène pour les besoins de l'unité d'isomérisation qui travaille sous pression partielle d'hydrogène.

[0067] L'unité d'extraction des aromatiques (EA) pourra faire appel à toute technique connue de l'homme de l'art. Il est possible par exemple d'employer soit une technique d'extraction par un solvant tel le DMSO ou le Sulfolane, soit une technique de distillation extractive mettant en oeuvre un solvant tel la N-méthylpyrrolidone, ou la Diméthylformamide ou encore le Tétraéthylèneglycol.

Avec ces procédés, il est possible d'extraire une coupe ayant une teneur en aromatiques d'au moins 99,0 % pds.

[0068] L'unité d'isomérisation (IS) permet de transformer les paraffines normales et mono branchées en paraffines multibranchées. Le catalyseur d'isomérisation utilisé dans ladite unité sera compris dans le groupe constitué par les catalyseurs supportés contenant au moins un halogène et au moins un métal du groupe VIII, les catalyseurs zéolithiques contenant au moins un métal du groupe VII, les catalyseurs de Friedel et Crafts, les catalyseurs super acides de type HPA sur zircone, WOx sur zircone, ou les zircons sulfatés.

La pression totale dans la zone réactionnelle d'isomérisation est d'environ 10 à 50 10⁵ Pascals relatifs, la vitesse volumique horaire étant d'environ 0,2 à 10 heure⁻¹.

Le rapport molaire hydrogène/hydrocarbure se situe entre 0,06 et 30 moles/mole et préférentiellement entre 0,1 et 0,5 mole/mole.

La température dans la zone réactionnelle est comprise entre 50 et 150°C, et de manière préférée entre 60 et 100°C.

[0069] L'unité de séparation (SP) des paraffines linéaires et mono branchées d'une part et des paraffines di et tri branchées d'autre part pourra faire appel à toute technique connue de l'homme de l'art.

Parmi celles-ci, on peut citer le procédé d'adsorption par variation de pression connue sous l'abréviation PSA ou le procédé de séparation par contre courant simulé (CCS).

Dans le cas où la séparation (SP) est réalisée par une unité d'adsorption, tout adsorbant ou mélange d'adsorbant possédant une sélectivité en faveur des paraffines linéaires et mono branchées peut être utilisé, en particulier les adsorbants zéolithiques de type MFI, FER, FAU, BEA, EUO, MTT, MEL, FER, AFI, ATO, AEL, NES et MWW, LTA, ou tout adsorbant tel que décrit dans le brevet US 6 353 144, FR 02/09841 et la demande de brevet US20020045793.

[0070] La séparation par adsorption (SP) peut être réalisée en phase gazeuse par un procédé de type PSA ou CCS. Dans ce cas, la température de fonctionnement de l'unité est comprise entre 150 et 400°C. Dans le cas d'une mise en oeuvre en PSA, la pression de la colonne pendant la phase d'adsorption est comprise entre 2 et 30 10^5 Pascals, et pendant la phase de désorption entre 0,5 et 5 10^5 Pa.

Le désorbant utilisé peut être un gaz inerte, tel que l'hydrogène ou l'azote, ou un hydrocarbure, tel que les paraffines en C3-C6.

L'hydrogène est également un désorbant particulièrement bien adapté pour cette séparation, car il peut être directement recyclé au réacteur d'isomérisation avec le désorbat (effluent de l'unité de désorption riche en paraffines normales et branchées).

Une telle unité de séparation (SP) en phase gaz permet de produire un isoméat de RON au moins égal à 80.

[0071] Alternativement, la séparation par adsorption (SP) peut être réalisée en phase liquide par un procédé de type CCS. Dans ce cas, la température de fonctionnement de l'unité est comprise entre 100 et 250°C. La pression dans l'unité est comprise entre 2 et 20 10^5 Pa.

Le désorbant utilisé est préférentiellement un hydrocarbure, et peut être en particulier les paraffines en C3-C6.

Une telle unité de séparation par CCS en phase liquide permet également de produire un isoméat de RON au moins égal à 80.

[0072] Dans la variante illustrée par la figure 2 la charge fraîche (11) est introduite dans l'unité d'extraction des aromatiques (EA) de laquelle on extrait un flux (23) riche en aromatiques et contenant majoritairement du toluène, et un flux (12) riche en composés paraffiniques et naphthéniques qui est envoyé dans une colonne à distiller (CD).

L'unité d'extraction des aromatiques pourra faire appel à toute technique connue de l'homme de l'art, telles celles proposées dans la description de la figure 1.

Les valeurs données ci dessous sont des valeurs typiques qui ne limitent en aucun cas l'invention La colonne à distiller (CD) possède une centaine de plateaux et l'alimentation est effectuée au voisinage du plateau 50 (numéroté par rapport à la tête de colonne).

La température en tête de colonne est voisine de 95 °C pour une pression de 1,5 10^5 Pascals; la température en fond de colonne est de 127 °C pour une pression de 2 10^5 Pascals On extrait en tête de la colonne (CD) un flux (13) riche en paraffines di et tri branchées qui constitue l'isoméat.

On extrait de la colonne (CD) un flux de fond (15) qui en option peut alimenter l'unité d'extraction des aromatiques (EA) lorsque cette dernière n'est pas directement alimentée par la charge fraîche (11).

Les effluents de l'unité d'extraction des aromatiques sont alors envoyés à l'unité d'isomérisation (IS), éventuellement en mélange avec un flux latéral (14).

Lorsque l'unité d'extraction des aromatiques est alimentée par la charge fraîche (11), le flux de fond (15) est directement envoyé à l'unité d'isomérisation (IS).

En option, on peut extraire latéralement au niveau du plateau 44 un flux latéral (14) contenant des composés paraffiniques et naphthéniques qui est envoyé en mélange avec le flux de fond de colonne (15) dans l'unité d'isomérisation (IS). Cette dernière est opérée aux mêmes conditions que celles fournies dans la description de la figure 1

L'effluent (17) de l'unité d'isomérisation contenant un flux enrichi en paraffines mono, di et tri branchées est envoyé dans la colonne de stabilisation (ST) de laquelle on sort en tête une fraction riche en gaz (19) et un effluent (18) stabilisé, c'est à dire débarrassé des gaz de tête, qui est recyclé dans la colonne à distiller (CD) à un niveau situé au dessus du niveau d'extraction du flux latéral (14).

Ce flux (18) contenant des paraffines linéaires, mono di et tri branchées va bénéficier de l'effet de séparation de la colonne (CD) dans la mesure où les paraffines di et tri branchées ayant un point d'ébullition généralement inférieur à celui des paraffines linéaires ou mono branchées, vont se retrouver préférentiellement en tête de la colonne (CD) pour constituer le flux de tête (13).

[0073] Dans une variante préférée de l'invention représentée par la figure 3, on reprend le schéma de la figure 2 auquel on rajoute sur le flux de fond (15) de la colonne (CD) une unité d'ouverture de cycles naphthéniques (OC) qui va

produire un flux (16) enrichi en paraffines qui est envoyé en mélange avec le flux latéral (14) à l'unité d'isomérisation (IS). Ce flux (16) peut dans une autre variante être renvoyé à l'alimentation de la colonne (CD) en mélange avec le flux (12). L'unité d'ouverture des cycles naphtériques (OC) permet de transformer les naphènes en paraffines linéaires et branchées. Le catalyseur utilisé dans ladite unité pourra être tout catalyseur permettant de convertir par ouverture de cycle

au moins 5% poids de méthylcyclohexane présent dans le mélange à traiter. La pression dans la zone réactionnelle d'ouverture de cycles est d'environ 5 à 50 bars relatifs (1 bar = 10^5 Pascals, la vitesse volumique horaire est d'environ 0,5 à 20 h-1. Le ratio molaire hydrogène/hydrocarbure se situe entre 0,5 et 10 moles/mole. La température dans la zone réactionnelle est comprise entre 200 et 400°C, et de manière préférée entre 250 et 350°C.

On peut également ajouter au schéma illustré par la figure 3 une unité de séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part et des paraffines di et tri branchées d'autre part alimenté par le flux de tête (13) et qui produit un effluent (20) enrichi en paraffines di et tri branchées qui constitue l'isomérat et un flux (21) enrichi en paraffines linéaires et mono branchées qui est renvoyé à l'unité d'hydroisomérisation (IS) en mélange avec le flux latéral (14) et l'effluent du réacteur d'ouverture de cycles(16).

[0074] L'unité de séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part et des paraffines di et tri branchées d'autre part possède les mêmes caractéristiques et travaille dans les mêmes conditions que celles décrites à l'occasion du schéma de la figure 1.

Enfin, en variante de chacun des schémas correspondant aux figures 1 ou 2, on peut placer en amont de l'unité d'extraction des aromatiques une unité de déshydrogénation spécifique des naphènes.

Cette unité, mettant en oeuvre un catalyseur du groupe constitué par les catalyseurs supportés contenant au moins un métal du groupe VIII, travaille aux conditions suivantes:

- pression: 3 à 15 bars relatifs
- température moyenne: 350 à 400°C
- PPH: 1 à 10 h-1
- ratio hydrogène/hydrocarbure = 2 à 6 moles/mole

Exemple 1

[0075] L'exemple 1 illustre la variante préférée conformément à la figure 3, et utilise en plus des unités de base extraction des aromatiques (EA) et isomérisation (IS), une unité d'ouverture de cycles naphtériques (OC) alimentée par le flux de fond de la colonne de distillation.

La charge à traiter (11) est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) qui met en oeuvre une distillation extractive à la N-méthylpyrrolidone.

[0076] La charge fraîche (11) a dans l'exemple considéré la composition suivante (en % poids) et un débit massique donné ci-après :

diméthyl 2-3 butane	0,01
méthyl-2 pentane	0,13
méthyl-3 pentane	0,17
n-hexane	1,41
méthyl-cyclopentane	0,60
cyclohexane	1,73
benzène	0,33
triméthyl 2-2-3 butane	0,08
diméthyl 2-2 pentane	0,20
diméthyl 2-3 pentane	3,56
diméthyl 2-4 pentane	0,49
diméthyl 3-3 pentane	0,25
méthyl-2 hexane	8,99
méthyl-3 hexane	12,24
éthyl-3 pentane	1,14
n-heptane	31,45

EP 1 640 435 B1

(suite)

5	diméthyl-1,1 cyclopentane	0,82
	cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,29
	trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,21
	trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	4,19
	méthyl-cyclohexane	12,97
10	éthyl-cyclopentane	0,73
	toluène	13,51
	C ₈ +	0,50
	débit total (kg /heure)	11078

15 **[0077]** La coupe riche en aromatiques (23) a dans l'exemple considéré la composition suivante (en % poids) et un débit massique donné ci-après :

20	benzène	2,37
	toluène	97,03
	Autres composés	0,60
	débit total (kg /heure)	1527

25 **[0078]** Avec une distillation extractive à la N-méthylpyrrolidone, il est possible comme dans cet exemple de récupérer 99 % des aromatiques et d'obtenir une coupe avec une pureté supérieure à 99 %.

[0079] Le flux (12) riche en composés paraffiniques et naphéniques issu de l'unité d'extraction des aromatiques est envoyé en charge d'une colonne à distiller (CD) comportant 88 plateaux réels au niveau du plateau 50. La composition pondérale et le débit massique de ce flux (12) sont les suivants :

30	diméthyl 2-3 butane	0,02
	méthyl-2 pentane	0,14
	méthyl-3 pentane	0,18
	n-hexane	1,63
	méthyl-cyclopentane	0,70
35	cyclohexane	2,01
	benzène	0,00
40	triméthyl 2-2-3 butane	0,09
	diméthyl 2-2 pentane	0,24
	diméthyl 2-3 pentane	4,13
	diméthyl 2-4 pentane	0,57
	diméthyl 3-3 pentane	0,29
45	méthyl-2 hexane	10,42
	méthyl-3 hexane	14,19
	éthyl-3 pentane	1,31
	n-heptane	36,42
50	diméthyl-1,1 cyclopentane	0,95
	cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,66
	trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,57
	trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	4,86
55	méthyl-cyclohexane	15,03
	éthyl-cyclopentane	0,85
	toluène	0,16

EP 1 640 435 B1

(suite)

C ₈ ⁺	0,58
débit total (kg /heure)	9551

5

[0080] En tête de la colonne (CD) sort un flux (13) qui correspond à l'isomérat produit lorsque l'on ne rajoute pas une unité supplémentaire de séparation des paraffines normales et monobranchées d'une part des paraffines dibranchées d'autre part.

la composition pondérale et le débit massique de ce flux 13 sont les suivants :

10

isopentane	3,15
diméthyl 2-2 butane	0,20
diméthyl 2-3 butane	0,17
méthyl-2 pentane	0,81
méthyl-3 pentane	0,53
n-hexane	2,19
méthyl-cyclopentane	1,13
cyclohexane	2,07

15

20

benzène	0,00
---------	------

25

triméthyl 2-2-3 butane	7,15
diméthyl 2-2 pentane	21,94
diméthyl 2-3 pentane	1,19
diméthyl 2-4 pentane	45,79
diméthyl 3-3 pentane	3,64
méthyl-2 hexane	6,14
méthyl-3 hexane	2,58
éthyl-3 pentane	0,08
n-heptane	0,50

30

35

diméthyl-1,1 cyclopentane	0,24
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,10
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,08
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,07
méthyl-cyclohexane	0,25
éthyl-cyclopentane	0,00
toluène	0,00
C ₈ ⁺	0,00
débit total (kg /heure)	7893

40

45

[0081] Le RON de cet isomérat (flux 13) est de 82,8 et sa teneur en aromatiques est inférieure à 0,01 % pds.

[0082] Au niveau du plateau 44 est soutiré un flux (14) contenant une majorité (au moins 60%) de normal-heptane et de paraffines en C₇ monobranchées.

Au niveau du fond de la colonne (CD) est soutiré un flux (15) riche en methylcyclohexane et n-heptane.

50

Ce flux (15) est envoyé dans une unité d'ouverture de cycles (OC) qui produit un effluent (16) contenant principalement un mélange de paraffines résultant pour partie de l'ouverture des cycles, ainsi que le méthyl-cyclohexane non converti. Dans cet exemple, 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 WO 02 /07881.

[0083] L'unité d'ouverture de cycles est opérée dans les conditions suivantes :

55

Température = 300 °C
Pression = 14 bars.eff
PPH = 10 heure⁻¹

EP 1 640 435 B1

Ratio molaire hydrogène/hydrocarbure = 6 moles/mole

[0084] La composition pondérale et le débit massique (hors hydrogène) du flux (16) correspondant à l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles sont les suivants :

5		
	C ₅ -	1,83
	paraffines C ₅	3,71
	paraffines C ₆	1,72
	méthyl-cyclopentane	0,00
10	cyclohexane	0,00
	benzène	0,00
	paraffines C ₇	78,32
15		
	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
20	méthyl-cyclohexane	11,51
	éthyl-cyclopentane	0,39
	toluène	0,18
25	C ₈ +	0,78
	débit total (kg /heure)	6891

[0085] Le flux (16) est mélangé avec le flux (14) pour donner un flux (22) qui est introduit dans une unité d'isomérisation (IS) mettant en oeuvre un catalyseur à base de platine sur alumine chlorée tel que décrit dans la demande de brevet US20020002319 A1.

[0086] L'unité d'isomérisation travaille aux conditions suivantes :

Température = 90 °C

Pression = 30 bars.eff

PPH = 1 heure⁻¹

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

[0087] La composition pondérale et le débit massique (hors hydrogène) du flux (17) correspondant à l'effluent de l'unité d'isomérisation sont les suivants :

40		
	C ₅ -	2,48
	isopentane	0,37
	diméthyl 2-2 butane	0,02
45	diméthyl 2-3 butane	0,02
	méthyl-2 pentane	0,08
	méthyl-3 pentane	0,04
	n-hexane	0,10
	méthyl-cyclopentane	0,07
50	cyclohexane	0,18
	benzène	0,00
	triméthyl 2-2-3 butane	1,66
55	diméthyl 2-2 pentane	3,32
	diméthyl 2-3 pentane	4,15
	diméthyl 2-4 pentane	8,30
	diméthyl 3-3 pentane	4,15

EP 1 640 435 B1

(suite)

5	méthyl-2 hexane	22,40
	méthyl-3 hexane	16,59
	éthyl-3 pentane	0,83
	n-heptane	21,57
10	diméthyl-1,1 cyclopentane	0,30
	cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,29
	trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,31
	trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,30
	méthyl-cyclohexane	12,17
	éthyl-cyclopentane	0,30
15	toluène	0,00
	C ₈ +	0,00
	débit total (kg /heure)	66802

[0088] L'effluent (17) de l'unité d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation (ST) d'où l'on sort en tête un flux (19) comprenant les gaz légers qui résultent des réactions de craquage au sein de l'unité d'isomérisation (coupe C₅-) et en fond un flux (18) dont la composition est très proche de celle du flux (17) et qui est réintroduit en tête de la colonne (CD) au niveau du plateau 12.

Le débit massique (hors hydrogène) du flux (19) s'élève à 1658 kg/h.

On peut vérifier que le débit massique du flux (11) est égal à la somme des débits massiques (hors hydrogène) des flux (23), (13), (19).

[0089] En conclusion, l'exemple détaillé ci dessus montre qu'il est possible de produire un isomérat de RON supérieur à 80 (82,8) et contenant moins de 0,5 % poids (0,01%) d'aromatiques et de coproduire une coupe aromatique riche en toluène (97% poids) en partant d'une charge en C7 contenant. 61 % de paraffines, 25% de naphènes et 14 % d'aromatiques..

Revendications

1. Procédé de production d'un isomérat de RON au moins égal à 80, et de coproduction d'une coupe aromatique constituée majoritairement de toluène, à partir d'une coupe constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone contenant des paraffines, des naphènes et des aromatiques en proportion quelconque, le dit procédé faisant appel à au moins une unité d'extraction des aromatiques contenus dans la charge, au moins une unité d'isomérisation, et au moins une unité de séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, **caractérisé en ce que** l'isomérat produit contient moins de 1% poids d'aromatiques et préférentiellement moins de 0,5 % poids d'aromatiques.

2. Procédé suivant la revendication 1 **caractérisé en ce que** la charge fraîche (1) est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) qui permet de produire d'une part une coupe aromatique contenant majoritairement du toluène (3) et d'autre part une coupe C7 désaromatisée (2) qui est envoyée comme charge d'une unité d'isomérisation (IS) dont l'effluent est après stabilisation (5), introduit dans une unité de séparation (SP) de laquelle on extrait d'une part les paraffines linéaires et mono branchées (8) qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation (IS) en mélange avec l'effluent (2) issu de l'unité d'extraction des aromatiques (EA), et d'autre part un flux (9) riche en paraffines di et tri branchées qui constitue l'isomérat produit.

3. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la charge fraîche (11) est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) qui permet de produire d'une part une coupe aromatique (23) contenant majoritairement du toluène, et d'autre part une coupe C7 désaromatisée (12) qui est introduite dans une colonne à distiller (CD) dont on extrait :

- a) un flux de tête (13) qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux de fond (15) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS)

l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation après stabilisation étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau d'alimentation de la colonne.

4. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la charge fraîche (11) est introduite dans une unité d'extraction des aromatiques (EA) qui permet de produire d'une part une coupe aromatique (23) contenant majoritairement du toluène, et d'autre part une coupe C7 désaromatisée (12) qui est introduite dans une colonne à distiller (CD) dont on extrait :

- a) un flux de tête (13) qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux latéral (14) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS)
- c) un flux de fond (15) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS) en mélange avec le flux latéral (14)

l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation après stabilisation étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau de sortie du flux latéral (14).

5. Procédé selon la revendications 1 dans lequel la charge fraîche est introduite dans une colonne à distiller(CD) dont on extrait:

- a) un flux de tête (13) qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux de fond (15) qui alimente une unité d'extraction des aromatiques (EA) permettant de produire d'une part une coupe (25) contenant majoritairement des aromatiques, et d'autre part un effluent (26) qui est introduit dans l'unité d'isomérisation (IS),

l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation après stabilisation étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau d'alimentation de la colonne.

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge fraîche est introduite dans une colonne à distiller (CD) dont on extrait:

- a) un flux de tête qui constitue l'isomérat produit
- b) un flux latéral (14) qui alimente l'unité d'isomérisation (IS)
- c) un flux de fond (15) qui alimente une unité d'extraction des aromatiques (EA) permettant de produire d'une part une coupe (25) contenant majoritairement des aromatiques, et d'autre part un effluent (26) qui est introduit en mélange avec le flux (14) dans l'unité d'isomérisation (IS),

l'effluent (18) de l'unité d'isomérisation après stabilisation étant recyclé vers la colonne de distillation (CD) à un niveau situé au dessus du niveau de sortie du flux latéral (14).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 4 **caractérisé en ce que** le flux de fond (15) de la colonne de distillation (CD) est envoyé dans une unité d'ouverture des cycles naphthéniques (OC) de laquelle on extrait un effluent (16) qui est envoyé à l'unité d'isomérisation (IS).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 4 **caractérisé en ce que** le flux de fond (15) de la colonne de distillation (CD) est envoyé dans une unité d'ouverture des cycles naphthéniques (OC) de laquelle on extrait un effluent (16) qui est envoyé à l'alimentation de la colonne (CD) en mélange avec le flux (12).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8 **caractérisé en ce que** le flux de tête (13) de la colonne de distillation (CD) est envoyé dans une unité de séparation (SP) des paraffines normales et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, les paraffines normales et mono branchées (21) étant réintroduites dans l'unité d'isomérisation (IS), et les paraffines di et tri branchées (20) constituant l'isomérat.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9 dans lequel, la colonne de distillation (CD) est du type colonne à paroi interne.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 dans lequel la séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, est réalisée par un procédé d'adsorption de type PSA

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10 dans lequel la séparation des paraffines linéaires et mono branchées d'une part, et des paraffines di et tri branchées d'autre part, est réalisée par un procédé d'adsorption de type contre courant simulé (CCS).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel l'extraction des aromatiques (EA) est réalisée à l'aide d'un solvant.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel l'unité d'extraction des aromatiques (EA) est réalisée par distillation extractive.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel l'unité d'extraction des aromatiques (EA) est réalisée par adsorption ou par utilisation d'une membrane.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 9 à 15 dans lequel la charge en C7 est introduite dans une unité de déshydrogénation spécifique des naphthènes, en amont de l'unité d'extraction des aromatiques.

Claims

1. Process for the production of an isomerate with a RON that is at least equal to 80 and for co-production of an aromatic fraction that for the most part consists of toluene, starting from a fraction that consists of hydrocarbons with 7 carbon atoms containing paraffins, naphthenes and aromatic compounds in any proportion, whereby said process employs at least one unit for extracting aromatic compounds contained in the feedstock, at least one unit of isomerization, and at least one unit for separating linear and mono-branched paraffins, on the one hand, and di- and tri-branched paraffins, on the other hand, **characterized in that** the isomerate that is produced contains less than 1% by weight of aromatic compounds and preferably less than 0.5% by weight of aromatic compounds.

2. Process according to claim 1, wherein fresh feedstock (1) is introduced into a unit for extracting aromatic compounds (EA) that makes it possible to produce, on the one hand, an aromatic fraction that for the most part contains toluene (3) and, on the other hand, a dearomatized C7 fraction (2) that is sent as a feedstock from an isomerization unit (IS) whose effluent, after stabilization (5), is introduced into a separation unit (SP) from which are extracted, on the one hand, linear and mono-branched paraffins (8) that are recycled at the inlet of isomerization unit (IS) mixed with effluent (2) that is obtained from the unit for extracting aromatic compounds (EA), and, on the other hand, a di- and tri-branched paraffin-rich flow (9) that constitutes the isomerate that is produced.

3. Process according to claim 1, wherein fresh feedstock (11) is introduced into a unit for extracting aromatic compounds (EA) that makes it possible to produce, on the one hand, an aromatic fraction (23) that for the most part contains toluene, and, on the other hand, a dearomatized C7 fraction (12) that is introduced into a distillation column (CD) from which are extracted:

- a) A top flow (13) that constitutes the isomerate that is produced
- b) A bottom flow (15) that feeds isomerization unit (IS)

whereby after stabilization, effluent (18) from the isomerization unit is recycled to distillation column (CD) at a level that is located above the feed level of the column.

4. Process according to claim 1, wherein fresh feedstock (11) is introduced into a unit for extracting aromatic compounds (EA) that makes it possible to produce, on the one hand, an aromatic fraction (23) that for the most part contains toluene, and, on the other hand, a dearomatized C7 fraction (12) that is introduced into a distillation column (CD) from which are extracted:

- a) A top flow (13) that constitutes the isomerate that is produced
- b) A lateral flow (14) that feeds isomerization unit (IS)
- c) A bottom flow (15) that feeds isomerization unit (IS) mixed with lateral flow (14)

whereby after stabilization, effluent (18) of the isomerization unit is recycled to distillation column (CD) at a level that is located above the outlet level of lateral flow (14).

5. Process according to claim 1, wherein the fresh feedstock is introduced into a distillation column (CD) from which are extracted:

- a) A top flow (13) that constitutes the isomerate that is produced
 b) A bottom flow (15) that feeds a unit for extracting aromatic compounds (EA) that makes it possible to produce, on the one hand, a fraction (25) that for the most part contains aromatic compounds, and, on the other hand, an effluent (26) that is introduced into isomerization unit (IS),

whereby after stabilization, effluent (18) of the isomerization unit is recycled to distillation column (CD) at a level that is located above the feed level of the column.

6. Process according to claim 1, wherein the fresh feedstock is introduced into a distillation column (CD) from which are extracted:

- a) A top flow that constitutes the isomerate that is produced
 b) A lateral flow (14) that feeds isomerization unit (IS)
 c) A bottom flow (15) that feeds a unit for extracting aromatic compounds (EA) that makes it possible to produce, on the one hand, a fraction (25) that for the most part contains aromatic compounds, and, on the other hand, an effluent (26) that is introduced mixed with flow (14) into isomerization unit (IS),

whereby after stabilization, effluent (18) from the isomerization unit is recycled to distillation column (CD) at a level that is located above the outlet level of lateral flow (14).

7. Process according to any of claims 3 to 4, wherein bottom flow (15) of distillation column (CD) is sent into a unit for opening naphthene rings (OC) from which is extracted an effluent (16) that is sent to isomerization unit (IS).

8. Process according to any of claims 3 to 4, wherein bottom flow (15) of distillation column (CD) is sent into a unit for opening naphthene rings (OC) from which is extracted an effluent (16) that is sent to feed column (CD) mixed with flow (12).

9. Process according to any of claims 3 to 8, wherein top flow (13) of distillation column (CD) is sent into a unit (SP) for separating normal and mono-branched paraffins, on the one hand, and di- and tri-branched paraffins, on the other hand, whereby the normal and mono-branched paraffins (21) are reintroduced into isomerization unit (IS), and di- and tri-branched paraffins (20) constitute the isomerate.

10. Process according to any of claims 3 to 9, wherein distillation column (CD) is of the column type with an internal wall.

11. Process according to any of claims 9 to 10, wherein the separation of the linear and mono-branched paraffins, on the one hand, and di- and tri-branched paraffins, on the other hand, is carried out by a PSA-type adsorption process.

12. Process according to any of claims 9 to 10, wherein the separation of the linear and mono-branched paraffins, on the one hand, and di- and tri-branched paraffins, on the other hand, is carried out by an adsorption process, of simulated countercurrent type (CCS).

13. Process according to any of claims 1 to 12, wherein the extraction of aromatic compounds (EA) is carried out by means of a solvent.

14. Process according to any of claims 1 to 12, wherein the unit for extracting aromatic compounds (EA) is carried out by extractive distillation.

15. Process according to any of claims 1 to 12, wherein the unit for extracting aromatic compounds (EA) is produced by adsorption or by use of a membrane.

16. Process according to any of claims 1 to 6 and 9 to 15, wherein the C7 feedstock is introduced into a unit for specific dehydrogenation of naphthenes, upstream from the unit for extracting aromatic compounds.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines RON Isomerats, das mindestens gleich 80 ist und zur Koproduktion einer aromatischen Fraktion, die sich hauptsächlich aus Toluol zusammensetzt, aus einer Fraktion, die sich aus Kohlenwasserstoffen mit 7 Kohlenstoffatomen zusammensetzt, welche Paraffine, Naphthene und aromatische Verbindungen in beliebigen Anteilen enthält, wobei das Verfahren mindestens eine Einheit zur Extraktion von in der Charge enthaltenen aromatischen Verbindungen, mindestens eine Isomerisierungseinheit und mindestens eine Einheit zur Trennung linearer und einfach verzweigter Paraffine einerseits und zweifach und dreifach verzweigter Paraffine andererseits umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hergestellte Isomerat weniger als 1 Gewichtsprozent aromatische Verbindungen und vorzugsweise weniger als 0,5 Gewichtsprozent aromatische Verbindungen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die frische Charge (1) in eine Einheit zur Extraktion von aromatischen Verbindungen (EA) eingeführt wird, die es einerseits gestattet, eine aromatische Fraktion herzustellen, welche hauptsächlich Toluol (3) enthält und andererseits eine dearomatisierte C₇-Fraktion (2), die als Charge in eine Isomerisierungseinheit (IS) geschickt wird, deren Abfluss nach Stabilisierung (5) in eine Trenneinheit (SP) eingeführt wird, aus der einerseits lineare und einfach verzweigte Paraffine (8) extrahiert werden, welche beim Eintritt in die Isomerisierungseinheit (IS) im Gemisch mit dem aus der Einheit zur Extraktion aromatischer Verbindungen stammenden Abfluss (2) wieder aufbereitet werden und andererseits ein Fluss (9), der reich an zweifach und dreifach verzweigten Paraffinen ist, welcher das hergestellte Isomerat bildet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die frische Charge (11) in eine Einheit zur Trennung aromatischer Verbindungen (EA) eingeführt wird, die es gestattet einerseits eine aromatische Fraktion (23) herzustellen, die hauptsächlich Toluol enthält und andererseits eine dearomatisierte C₇-Fraktion (12), welche in eine Destillationskolonne (CD) eingeführt wird, aus der extrahiert wird:
 - ein oberer Fluss (13), der das hergestellte Isomerat bildet,
 - ein unterer Fluss (15), der die Isomerisierungseinheit (IS) speist,
 - wobei der Abfluss (18) der Isomerisierungseinheit nach der Stabilisierung zur Destillationskolonne (CD) auf einer Ebene zurückgeführt wird, welche sich oberhalb der Ebene der Speisung der Kolonne befindet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die frische Charge (11) in eine Einheit zur Trennung aromatischer Verbindungen (EA) eingeführt wird, die es gestattet einerseits eine aromatische Fraktion (23) herzustellen, die hauptsächlich Toluol enthält und andererseits eine dearomatisierte C₇-Fraktion (12), welche in eine Destillationskolonne (CD) eingeführt wird, aus der extrahiert wird:
 - a) ein oberer Fluss (13), der das hergestellte Isomerat bildet,
 - b) ein seitlicher Fluss (14), der die Isomerisierungseinheit (IS) speist,
 - c) ein unterer Fluss (15), der die Isomerisierungseinheit (IS) im Gemisch mit dem seitlichen Fluss (14) speist,
 wobei der Abfluss (18) der Isomerisierungseinheit nach der Stabilisierung zur Destillationskolonne (CD) auf einer Ebene zurückgeführt wird, welche sich oberhalb der Ebene des Ausgangs des seitlichen Flusses (14) befindet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die frische Charge in eine Destillationskolonne (CD) eingeführt wird, aus welcher extrahiert wird:
 - a) ein oberer Fluss (13), der das hergestellte Isomerat bildet,
 - b) ein unterer Fluss (15), der eine Einheit zur Extraktion von aromatischen Verbindungen (EA) speist, was die Bildung einer Fraktion (25), welche hauptsächlich aromatische Verbindungen enthält, einerseits und eines Abflusses (26), der in die Isomerisierungseinheit (IS) eingeführt wird, andererseits gestattet,
 wobei der Abfluss (18) der Isomerisierungseinheit nach der Stabilisierung in die Destillationskolonne (CD) auf einer Ebene zurückgeführt wird, die sich oberhalb der Ebene der Speisung der Kolonne befindet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die frische Charge in eine Destillationskolonne (CD) eingeführt wird, aus welcher extrahiert wird:
 - a) ein oberer Fluss (13), der das hergestellte Isomerat bildet,
 - b) ein seitlicher Fluss (14), der die Isomerisierungseinheit (IS) speist,

c) ein unterer Fluss (15), der eine Einheit zur Extraktion von aromatischen Verbindungen (EA) speist, was die Bildung einer Fraktion (25), welche hauptsächlich aromatische Verbindungen enthält, einerseits und eines Abflusses (26), der im Gemisch mit dem Abfluss (14) in die Isomerisierungseinheit (IS) eingeführt wird, andererseits gestattet,

5

wobei der Abfluss (18) der Isomerisierungseinheit nach der Stabilisierung in die Destillationskolonne (CD) auf einer Ebene zurückgeführt wird, die sich oberhalb der Ebene des Ausgangs des seitlichen Flusses (14) befindet.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der untere Fluss (15) der Destillationskolonne (CD) in eine Einheit zur Öffnung naphthenischer Ringstrukturen (OC) geschickt wird, aus der ein Abfluss (16) extrahiert wird, der zur Isomerisierungseinheit (IS) geschickt wird.

15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der untere Fluss (15) der Destillationskolonne (CD) in eine Einheit zur Öffnung naphthenischer Ringstrukturen (OC) geschickt wird, aus der ein Abfluss (16) extrahiert wird, der im Gemisch mit dem Fluss (12) zur Speisung der Kolonne (CD) geschickt wird.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der obere Fluss (13) der Destillationskolonne in eine Einheit zur Trennung (SP) normaler und einfach verzweigter Paraffine einerseits und zweifach und dreifach verzweigter Paraffine andererseits geschickt wird, wobei die normalen und einfach verzweigten Paraffine (21) wieder in die Isomerisierungseinheit (IS) eingeführt werden und die zweifach und dreifach verzweigten Paraffine (20) das Isomerat bilden.

25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei die Destillationskolonne (CD) vom Typ einer Kolonne mit Innenwand ist.

30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 10, wobei die Trennung der linearen und einfach verzweigten Paraffine einerseits und der zweifach und dreifach verzweigten Paraffine andererseits durch ein Adsorptionsverfahren des Typs PSA erzielt wird.

35

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Extraktion der aromatischen Verbindungen (EA) mit Hilfe eines Lösemittels erzielt wird.

40

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Extraktion der aromatischen Verbindungen (EA) durch extraktive Destillation erzielt wird.

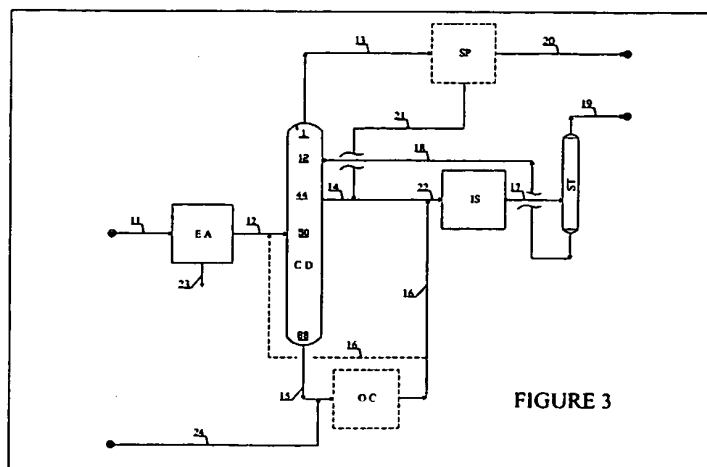
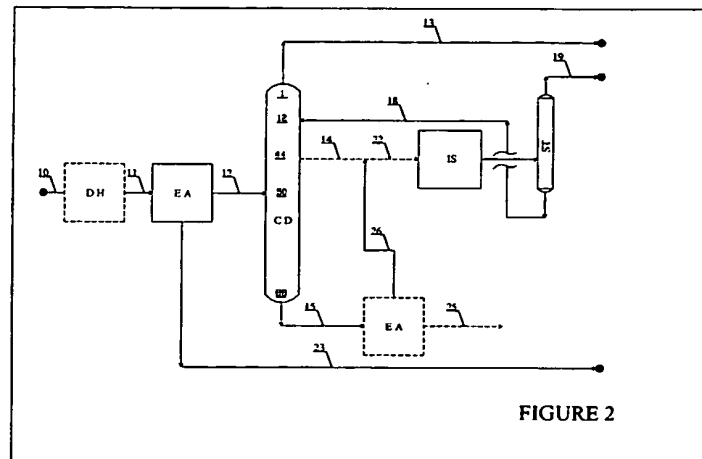
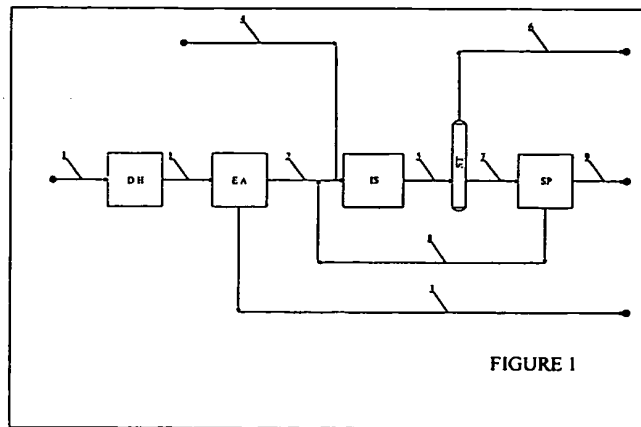
45

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Extraktion der aromatischen Verbindungen (EA) durch Adsorption oder durch Verwendung einer Membran erzielt wird.

50

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und 9 bis 15, wobei die C₇ Charge in eine Einheit zur spezifischen Dehydrogenierung von Naphthenen stromaufwärts der Einheit zur Extraktion aromatischer Verbindungen eingeführt wird.

55



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

- US 5723026 A [0033]
- US 4168209 A [0033]
- US 3884769 A [0033]
- US 5643442 A [0035]
- US 5635055 A [0035]
- US 6187987 B [0035]
- US 6069289 A [0040]
- US 6338791 B [0041]
- US 6353144 B [0069]
- FR 0209841 [0069]
- US 20020045793 A [0069]
- WO 0207881 A [0082]
- US 20020002319 A1 [0085]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **TAKAHASHI et al.** *AIChE Journal*, 2002, vol. 48 (7), 1457-1468 [0035]
- **YOSHIKAWA ; TSUBOUCHI.** *Separation Science and Technology*, 2000, vol. 35 (12), 1863-1878 [0036]
- **NAIR et al.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, vol. 48, 219-228 [0037]
- **JEONG et al.** *Séparation Science and Technology*, 2002, vol. 37 (6), 1225-1239 [0037]
- **A.L. GOSWAMI ; B. RAWAT.** *Journal of Membrane Science*, 1985, vol. 145 (24) [0038]