

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 25080

⑤④ Procédé perfectionné d'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 15/08, 5/27.

②② Date de dépôt 26 novembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 28 novembre 1979, n° 098.099.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 12-6-1981.

⑦① Déposant : ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Harold F. Tse.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé d'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone. Dans l'un de ses aspects les plus spécifiques, l'invention concerne un procédé perfectionné d'isomérisation des aromatiques où l'on maximise le rendement en ortho- et para-xylènes désirés par incorporation dans le courant d'alimentation du processus d'isomérisation d'une quantité secondaire mais significative d'un hydrocarbure aliphatique, en particulier d'un de ceux qui contiennent de 5 à 7 atomes de carbone par molécule, par exemple le pentane normal. Dans un autre aspect spécifique, le procédé de l'invention comprend le recyclage d'hydrocarbures contenant de 5 à 7 atomes de carbone par molécule et/ou de précurseurs de tels hydrocarbures qui sont produits de façon inhérente comme sous-produits dans le processus d'isomérisation, afin de réduire la perte en isomères de xylène désirés par des réactions secondaires indésirables.

La production de para- et d'ortho-xylènes par isomérisation d'hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone par molécule est bien connue, et est décrite, par exemple, dans les brevets américains n° 3 538 173 ; 3 553 276 et 4 128 591. Dans le procédé d'isomérisation connu, on met en contact à une température et à une pression appropriées une charge d'alimentation instable, pauvre (par rapport au mélange d'équilibre) en xylènes et riche en éthylbenzène, obtenu comme il est décrit ci-dessous, avec un catalyseur approprié, habituellement un catalyseur au platine ou au palladium, pour amener le mélange vers la composition d'équilibre des aromatiques en C₈. L'objectif est d'améliorer le

-2-

rendement en ortho- et para-xylènes, qui sont retirés du produit du processus d'isomérisation en C_8 . Le matériau résiduel à partir duquel les xylènes ont été récupérés est recyclé, avec une charge fraîche, dans le réacteur d'isomérisation en C_8 .

Le produit liquide obtenu à partir du réacteur d'isomérisation en C_8 est classiquement envoyé vers des tours de distillation pour retirer les composés en C_4 et plus légers (fractions légères) qui sont généralement utilisés comme combustibles et qui peuvent être employés dans un four servant à chauffer la charge avant de l'introduire dans le réacteur d'isomérisation en C_8 .

Selon la technique antérieure, le courant latéral en C_5 à C_7 et les fractions lourdes en C_9+ obtenues à partir de l'opération de distillation sont généralement envoyés vers une unité de mélange d'essence pour utilisation comme composant de l'essence. Selon l'invention, telle que décrite plus en détail ci-dessous, ce courant latéral formé de façon prédominante d'hydrocarbures en C_5 à C_7 (ou toute autre source appropriée d'hydrocarbures en C_5 à C_7 ou de leurs précurseurs) est recyclé dans le processus d'isomérisation en C_8 .

La charge pour le processus d'isomérisation en C_8 est généralement obtenue à partir de transformations catalytiques ou pyrolytiques de distillats d'hydrocarbures par des processus d'hydrocraquage, de reformage catalytique, de craquage thermique ou des processus apparentés, et il s'agit généralement d'une fraction ayant un point d'ébullition compris dans un intervalle allant d'environ 120°C à environ 145°C .

On prépare un courant d'alimentation

caractéristique pour le processus d'isomérisation en C_8 par extraction par solvant et/ou par distillation et il ne contient essentiellement que des aromatiques en C_8 , c'est-à-dire les trois xylènes (para, méta et ortho) et environ 15-65 % en poids d'éthylbenzène. Comme l'éthylbenzène n'est compris qu'à raison d'un intervalle d'environ 7 à 10 % en poids seulement dans les mélanges à l'équilibre, il faut l'isomériser en xylène ou le détruire. Dans le procédé de l'invention, une fraction de l'éthylbenzène est transformée en xylènes.

Au cours de la réaction d'isomérisation, une partie de la teneur en hydrocarbures aromatiques en C_8 est perdue à cause de réactions secondaires qui forment d'autres hydrocarbures, comme le toluène, le benzène, et des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques en C_1 à C_9 . On a proposé, dans le brevet américain n° 3 553 276, d'augmenter la concentration de toluène dans la charge d'un procédé d'isomérisation à au moins deux fois sa valeur normale pour diminuer les pertes de naphtène tandis que dans le procédé du brevet américain n° 3 538 173 la concentration de naphtènes en C_8 dans le réacteur est maintenue dans un certain intervalle par rapport à la charge aromatique en C_8 pour améliorer le rendement des isomères de xylène désirés.

Le but affirmé du recyclage du toluène dans le courant d'alimentation par le procédé du brevet américain n° 3 553 276 est de réduire la perte de naphtènes qui, à cause de leur volatilité relative, sont difficiles à séparer du toluène ; le toluène est un sous-produit de la réaction qui doit en fin de compte être retiré du courant de recyclage. Dans ce procédé de la technique antérieure,

on permet à la concentration en toluène de s'accumuler dans le courant de recyclage afin de réduire les pertes de naphthènes, le toluène étant séparé du courant de recyclage.

5 Le but affirmé du recyclage des naphthènes dans le brevet américain n° 3 538 173 est de maintenir une teneur en naphthène en C₈ dans la charge aromatique en C₈ introduite dans la zone de la réaction d'isomérisation dans un intervalle
10 de 2 à 9 % en poids des aromatiques en C₈ dans la charge. Il est affirmé que ces concentrations de naphthènes en C₈ assurent la transformation de l'éthylbenzène en xylènes.

15 L'invention concerne un procédé perfectionné pour l'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone par molécule pour produire du para-xylène et de l'ortho-xylène, et dans lequel on met en contact les hydrocarbures aromatiques dans une zone d'isomérisation avec un
20 catalyseur d'isomérisation à une température et une pression élevées appropriées à une telle isomérisation, en présence d'un apport d'hydrogène, et où l'on retire de la zone le produit mis au contact, le perfectionnement consistant à introduire dans la zone d'isomérisation
25 de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids de la charge totale introduite dans la zone, d'au moins un hydrocarbure aliphatique contenant au moins 5 atomes de carbone par molécule. Généralement, dans un aspect de l'invention, un hydrocarbure aliphatique
30 est inclus dans la charge introduite dans un procédé d'isomérisation aromatique en C₈ pour améliorer le rendement des isomères de xylène désirés. On a trouvé, de façon surprenante, que l'addition d'un hydrocarbure aliphatique comme le n-pentane au

courant d'alimentation, en ajoutant ou non du toluène, augmente la rétention de noyaux en C_8 et réduit le rendement en sous-produits hydrocarbonés indésirables, y compris les hydrocarbures gazeux contenant de 1 à 4

5 atomes de carbone par molécule, c'est-à-dire les hydrocarbures aliphatiques en C_1 à C_4 . Dans un mode de réalisation de l'invention, du n-pentane est inclus dans la charge aromatique en C_8 dans la zone

10 d'isomérisation en une quantité comprise dans un intervalle variant d'environ 1 à 8, de préférence 2 à 6 % en poids du poids total de la charge. Dans un autre mode de réalisation spécifique de l'in-

15 vention, on inclut dans la charge, dans la zone de la réaction d'isomérisation, à la fois du n-pentane dans un intervalle d'environ 1 à 10 % en poids, de préférence d'environ 2 à environ 6 % en poids, par rapport au poids total de la charge, et du

20 toluène en une quantité comprise dans un intervalle de 1 à 10 % en poids. Dans un mode de réalisation de l'invention encore différent, on recycle vers le réacteur d'isomérisation à partir du courant effluent qui en est retiré, un mélange d'hydro-

25 carbures en C_5 à C_7 en une quantité comprise dans un intervalle allant d'environ 2 à environ 6 % en poids. L'invention concerne aussi un procédé qui consiste à incorporer un précurseur du n-pentane, comme le nonane, dans la charge introduite dans la zone de la réaction d'isomérisation. Généralement,

30 les courants recyclés, qu'il s'agisse d'hydrocarbures en C_5 à C_7 ou de n-pentane, contiennent également une petite quantité d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé comme les hydrocarbures en C_9 , si bien qu'en pratique un courant en C_5 à C_7 recyclé est plus précisément un courant recyclé

constitué de façon prédominante d'hydrocarbures en C_5 à C_7 . On comprendra que dans la pratique commerciale, on trouve normalement de petites quantités de matériaux en-dehors de l'intervalle spécifié d'un courant, ces matériaux étant présents en une quantité commercialement et techniquement insignifiante. Naturellement, on introduit également une quantité convenable d'hydrogène dans la zone de la réaction d'isomérisation.

Aucun mécanisme réactionnel simple ne peut expliquer la réduction des réactions secondaires et l'augmentation de la rétention du noyau en C_8 qui se produit lorsqu'on ajoute un hydrocarbure aliphatique à faible poids moléculaire, du n-pentane par exemple, à la charge introduite dans le réacteur d'isomérisation car aucune réaction d'équilibre réversible n'est possible. En fait, il est surprenant que l'inclusion d'un composant hydrocarboné en C_5 à C_7 , par exemple le pentane, puisse augmenter la formation souhaitée de noyaux en C_8 car les composants en C_5 à C_7 n'ont pas suffisamment d'atomes de carbone pour former un noyau à 8 atomes de carbone. Bien que ne visant pas à se limiter à cette hypothèse, l'une des théories qui peut expliquer ce phénomène est que les composants en C_5 à C_7 ajoutés selon l'invention peuvent avoir une tendance à occuper les sites de craquage sur les catalyseurs et donc à réduire les possibilités qu'a le catalyseur de craquer les noyaux en C_8 . Généralement, la limite inférieure désirée de 1 % de la charge totale comprenant l'hydrocarbure en C_5 à C_7 ou son précurseur est établie par la quantité minimum de matériau hydrocarboné de ce genre qui a un effet bénéfique notable ou significatif sur le processus.

Dans le procédé de l'invention, la perte de noyaux en C_8 est réduite et le rendement des produits désirés est augmenté par l'inclusion d'hydrocarbures aliphatiques en C_5 à C_7 dans la charge introduite dans le processus d'alimentation, avec ou sans addition de toluène. L'addition de pentane normal au courant d'alimentation d'isomérisation en des quantités allant d'environ 2 à 6 % en poids des aromatiques en C_8 dans le courant d'alimentation s'est révélée particulièrement efficace pour l'amélioration de la rétention des noyaux en C_8 et la transformation des hydrocarbures en C_8 pour donner les isomères de xylène désirés. Comme il n'y a pas de relation d'équilibre entre les hydrocarbures à bas poids moléculaire et les xylènes, l'efficacité de ces matériaux dans le courant d'alimentation pour la suppression des pertes et l'amélioration des transformations ne peut s'expliquer par les lois d'action de masse.

Dans les procédés de production de xylènes, les ortho- et para-xylènes sont les produits préférés. Le para-xylène est principalement utilisé dans la préparation des polyesters tandis que l'ortho-xylène est utilisé principalement dans la préparation de l'anhydride phtalique. Le méthaxylène a moins d'utilisations finales importantes et on le transforme généralement en la forme para, qui a une plus grande valeur commerciale. L'isomérisation des isomères mixtes s'effectue à une température élevée en présence d'un catalyseur comprenant un métal noble sur un support acide, comme la silice-alumine, en présence d'hydrogène. Ces conditions réactionnelles favorisent la formation d'un mélange à l'équilibre des xylènes à partir d'une charge qui n'est pas à

l'équilibre, étant pauvre en les ortho- et para-xylènes désirés. Les isomères ortho- et para-xylène désirés sont séparés du produit réactionnel du procédé de la réaction d'isomérisation et les isomères non transformés sont recyclés dans le processus pour y être transformés plus avant. Les isomères indésirables, par exemple le méta xylène et l'éthylbenzène, sont en fin de compte recyclés jusqu'à extinction.

Le catalyseur employé dans le processus de l'invention comprend de préférence du platine ou du palladium sur un support d'alumine de surface élevée. Le support d'alumine est de préférence une alumine à grande surface sous la forme d'extrudats ou de sphères dont la taille va d'environ 1 à 10 mm de diamètre et qui ont un dépôt d'environ 0,1 à environ 0,5 % en poids de platine ou de palladium, par rapport au poids du substrat d'alumine. L'un des catalyseurs préférés est celui qui est décrit dans le brevet américain n° 4 128 591, ici mentionné à titre de référence, et qui se compose essentiellement d'extrudats comprenant une quantité catalytiquement active de platine seul ou en combinaison avec un ou plusieurs des éléments palladium, ruthénium, rhodium, iridium et rhénium, déposée sur de l'alumine particulière puis mélangée avec de la mordénite acide particulière contenant moins de 0,1 équivalent-gramme de cations de métaux alcalins et alcalino-terreux par atome-gramme d'aluminium et ayant un rapport silice/alumine supérieur à environ 9-11/1 et inférieur à environ 17/1, de préférence 14/1. Le mélange peut être formé en extrudats par mouillage avec de l'eau avant ou après avoir mélangé les composants particuliers, séché, et calciné à 500°C pendant 2 h.

On a obtenu d'excellents résultats avec le procédé de l'invention par (a) l'inclusion de 2 à 6 % en poids de n-pentane dans le courant d'alimentation introduit dans le réacteur, (b) par le recyclage d'hydrocarbures en C₅ à C₇ dans le processus en une quantité variant de 2 à 6 % en poids de la charge totale, et (c) par l'addition d'un mélange de toluène et de n-pentane dans la charge en une quantité allant de 2 à 6 % en poids de toluène et de 2 à 6 % en poids de n-pentane. L'efficacité du procédé de l'invention pour améliorer les rendements en ortho- et para-xylènes à partir d'aromatiques en C₈ mélangés est précisée dans les exemples suivants. Les opérations des exemples 1-11 se déroulent dans un réacteur à un seul tube de 25,4 mm de diamètre dans lequel on dispose un catalyseur comme il est dit dans les exemples.

Exemples 1-4

Les exemples 1-4 illustrent l'effet de l'addition de n-pentane à une charge d'aromatiques en C₈. Les essais suivants ont été faits à 13 atm avec une charge fournissant de l'hydrogène et des hydrocarbures dans un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de 8:1 et à une vitesse spatiale horaire en poids (poids unitaire de charge/heure/poids unitaire de catalyseur) de 3,6 à 2 niveaux différents de température - 430°C et 440°C - avec et sans addition de n-pentane à la charge dans le réacteur d'isomérisation. Les essais s'effectuent en présence d'un catalyseur comprenant 0,4 % en poids de platine sur un support comprenant 50 % en poids de mordénite acide et 50 % en poids de substrat de gamma-alumine sous la forme d'extrudats cylindriques de 1,5875 mm de diamètre et de 7,62 mm de longueur.

Exemples 1 et 2Isomérisation sans n-pentane

Dans ces exemples, il n'est pas ajouté de n-pentane à la charge du réacteur.

Composants	% pondéral des composants		
	charge	produits*	
		Exemple 1 430°C	Exemple 2 440°C
Hydrocarbures en C ₁ -C ₄	-	1,1	1,5
i-Pentane	-	0,3	0,3
n-Pentane	-	0,1	0,2
Benzène	0,1	0,4	0,7
Toluènes	0,3	1,5	2,1
o-Xylène	19,9	19,3	19,3
m-Xylène	55,8	42,8	42,4
p-Xylène	7,9	18,8	18,9
Ethylbenzène	15,5	11,1	10,9
Naphtènes en C ₆	-	0,1	0,1
Naphtènes en C ₇	-	0,1	0,1
Paraffines en C ₈	-	0,2	0,1
Naphtènes en C ₈	0,4	3,5	1,7
Aromatiques en C ₉ ⁺	0,1	1,6	2,4

* La composition des produits est exprimée en pourcentage pondéral de produit par rapport aux aromatiques en C₈ (xylènes et éthylbenzène) dans la charge, sans tenir compte des autres composants de la charge ni de l'hydrogène ajouté.

Exemples 3 et 4Effets du n-pentane

5 Dans ces exemples, on inclut dans le courant d'alimentation du réacteur du n-pentane en une quantité égale à environ 4 % en poids par rapport au poids des aromatiques.

10	Composant	% pondéral des composants		
		charge	produits*	
			exemple 3 430°C	exemple 4 440°C
	Hydrocarbures en C ₁ -C ₄	-	0,9	1,2
15	Iso-pentane	-	0,8	1,2
	n-Pentane	4,2	2,4	2,3
	Benzène	-	0,4	0,7
	Toluène	0,1	1,5	2,2
	o-Xylène	19,1	19,6	19,4
20	m-Xylène	53,4	44,2	43,4
	p-Xylène	7,6	19,0	19,1
	Ethylbenzène	14,9	11,2	11,0
	Naphtènes en C ₆	-	0,1	0,1
	Naphtènes en C ₇	-	0,1	0,1
25	Paraffines en C ₈	-	0,2	0,1
	Naphtènes en C ₈	0,5	3,2	1,8
	Aromatiques en C ₉ ⁺	0,4	1,8	2,5

30 * La composition des produits est exprimée en pourcentage pondéral de produit par rapport aux aromatiques en C₈ (xylènes et éthylbenzène) dans la charge, sans tenir compte des autres composants de la charge ni de l'hydrogène ajouté.

-12-

Il est évident d'après les exemples 1-4 que l'inclusion de n-pentane dans la charge du réacteur d'isomérisation augmente le rendement en aromatiques en C_8 dans le produit, c'est-à-dire améliore la sélectivité du produit, aux deux niveaux de température.

Les résultats des exemples 1-4 sont résumés ci-dessous en termes d'aromatiques en C_8 et de noyaux en C_8 (aromatiques en C_8 et naphthènes en C_8) dans les produits aux deux températures :

% pondéral dans le produit	sans addition de n-pentane		avec addition de n-pentane		Différence absolue	
	430°C	440°C	430°C	440°C	430°C	440°C
Aromatiques en C_8	92,0	91,5	94,0	92,9	+2,0	+1,4
Noyaux en C_8	95,5	93,2	97,2	94,7	+1,7	+1,5

Exemples 5-7

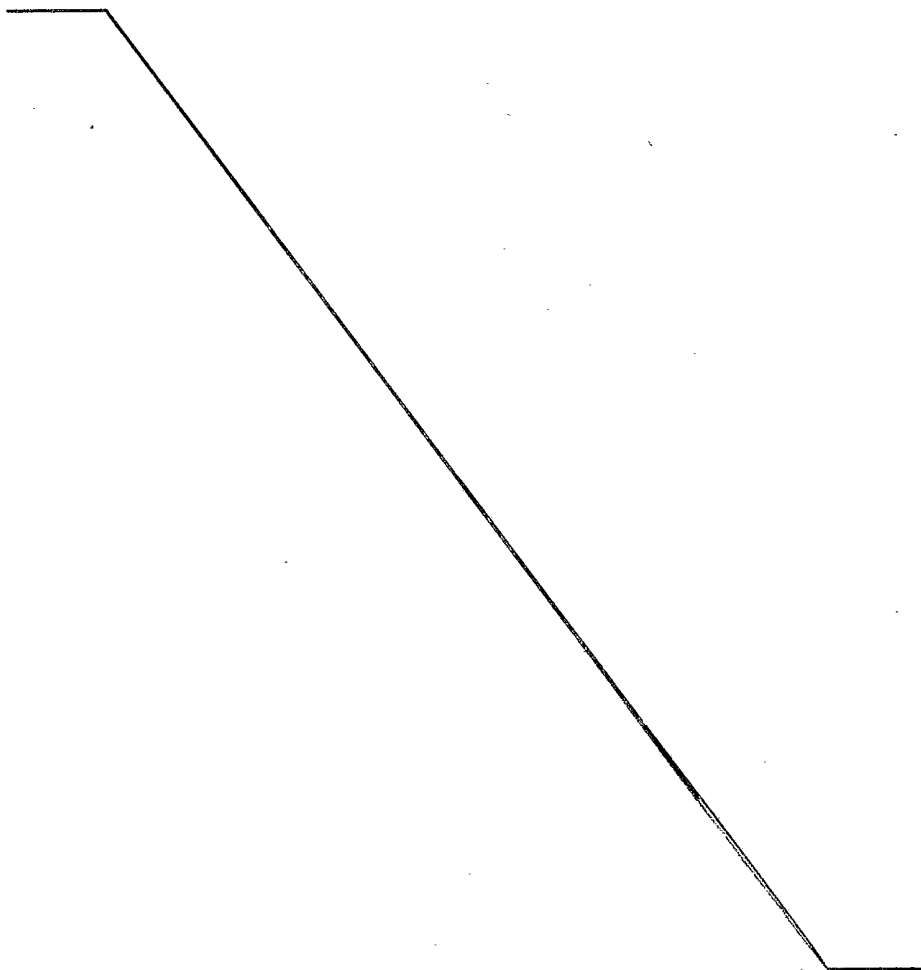
Effets du toluène et du n-pentane ajouté au toluène

On procède à des expériences pour déterminer les effets relatifs du toluène seul et du n-pentane ajouté au toluène sur le rendement en aromatiques en C_8 et la rétention de noyaux en C_8 dans une réaction d'isomérisation d'aromatiques employant un catalyseur comprenant 0,48 % en poids de platine sur un support comprenant 15 % en poids de mordénite acide et 80 % en poids de gamma-alumine sous la forme d'extrudats cylindriques de 1,5875 mm de diamètre et de 7,62 mm de longueur. Ces essais s'effectuent à une température réactionnelle de 413°C et à une pression de 13 atm avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de 8:1 à une vitesse spatiale horaire

-13-

en poids (poids unitaire de charge/heure/poids unitaire de catalyseur) de 3,6.

5 Dans l'exemple 5, on introduit dans le réacteur d'isomérisation une charge pure d'aromatiques. Dans l'exemple 6, on ajoute du toluène à la charge aromatique, et dans l'exemple 7, on ajoute à la fois du n-pentane (2,4 % en poids) et du toluène au courant d'alimentation aromatique. Les résultats
10 sont donnés ci-dessous, toutes les compositions étant exprimées en pourcentage pondéral.



-14-

Composant	Exemple 5		Exemple 6		Exemple 7	
	Charge	Produit*	Charge	Produit*	Charge	Produit*
n-Pentane	-	0,2	-	0,2	2,4	1,2
i-Pentane	-	0,5	-	0,6	-	0,7
Naphtènes en C ₈	0,1	6,6	0,4	7,1	0,4	7,7
Naphtènes en C ₇	-	0,3	-	0,6	-	0,8
Benzène	-	0,2	-	0,2	-	0,2
Toluène	0,3	1,2	4,9	5,0	5,2	5,2
Ethylbenzène	15,7	11,1	15,0	11,1	14,6	11,3
p-Xylène	8,0	17,7	7,8	17,8	7,5	17,8
m-Xylène	56,0	42,3	52,7	42,6	51,2	43,5
o-Xylène	19,9	18,9	19,1	19,0	18,6	19,3
Aromatiques en C ₉ ⁺	-	1,1	0,1	1,1	0,1	1,0
Rendement en Aromatiques en C ₈	-	89,9**	-	90,5**	-	91,9**
Rétention de noyaux (C ₈)	-	96,1**	-	97,1**	-	99,0**

* La composition des produits est exprimée en pourcentage pondéral de produit par rapport aux aromatiques en C₈ (xylènes et éthylbenzène) dans la charge, sans tenir compte des autres composants de la charge ni de l'hydrogène ajouté.

5 ** Exprimé en pourcentage pondéral du composant correspondant dans la charge. Les noyaux en C₈ dans la charge sont calculés sur la base des xylènes, de l'éthylbenzène et des naphtènes en C₈ dans la charge.

10 Exemples 8 et 9

Effet du n-pentane (2,0 % en poids)

Dans une expérience semblable à celles des exemples 6 et 7, on ajoute à la charge aromatique de l'exemple 5 du n-pentane seul en une quantité équivalent à 2,0 % en poids de la charge et on le fait passer à une vitesse spatiale horaire en poids (poids unitaire de charge/heure/poids unitaire de catalyseur) de 3,6 à 413°C, à une pression de 13 atm, et à un rapport hydrogène/hydrocarbures de 8:1 en contact avec un catalyseur comprenant 0,4 % en poids de platine sur un support comprenant 50 % en poids de mordenite acide et 50 % en poids de gamma alumine, sous la forme d'extrudats cylindriques de 1,5875 mm de diamètre et de 7,62 mm de longueur.

25 Dans l'exemple 8, on introduit dans la réaction d'isomérisation une charge d'aromatique pure tandis que dans l'exemple 9, on inclut dans la charge introduite dans le réacteur d'isomérisation 2,2 % en poids de n-pentane. Dans les tableaux suivants, toutes les compositions sont exprimées en pourcentages pondéraux.

30

-16-

Composant	Exemple 8		Exemple 9	
	Charge	Produit*	Charge	Produit*
5 i-Pentane	-	0,3	-	0,5
n-Pentane	-	0,1	2,2	1,2
Naphtènes en C ₈	0,1	7,5	0,4	7,0
Naphtènes en C ₇	-	0,3	-	0,3
Benzène	-	0,2	-	0,2
Toluène	0,3	0,9	0,3	0,9
10 Ethylbenzène	15,8	10,3	15,4	10,3
p-Xylène	8,1	18,0	8,1	18,3
m-Xylène	55,7	42,3	53,8	43,8
o-Xylène	20,0	19,1	19,7	19,2
Aromatiques en C ₉ ⁺	-	1,0	0,1	1,0
15 Rendement en aromatiques en C ₈	-	89,6**	-	91,5*
Rétention de noyaux (C ₈)	-	96,9**	-	98,1*

20 * La composition des produits est exprimée en pourcentage pondéral de produit par rapport aux aromatiques en C₈ (xylènes et éthylbenzène) dans la charge, sans tenir compte des autres composants de la charge ni de l'hydrogène ajouté.

25 ** Exprimé en pourcentage pondéral du composant correspondant dans la charge. Les noyaux en C₈ dans la charge sont calculés sur la base des xylènes, de l'éthylbenzène et des naphtènes en C₈ dans la charge.

30 On voit que l'augmentation du rendement en aromatiques en C₈ et l'augmentation du taux de rétention de noyaux en C₈ que l'on obtient par l'addition du n-pentane seul est supérieure à ce qu'on obtient par l'addition du toluène seul et que ce qu'on obtient

par l'addition du n-pentane et du toluène est supérieur à ce qu'on obtient par l'addition de toluène seul. Les résultats des exemples 5-9 sont résumés dans le tableau suivant ; les nombres expriment des pourcentages pondéraux, dans le produit, de la quantité, respectivement, d'aromatiques en C₈ et de noyaux en C₈ présents dans la charge.

Additifs	Rendements	
	Aromatiques en C ₈	Noyaux en C ₈
Aucun	89,9 (89,6)	96,1 (96,9)
Toluène (4,6 %)	90,5	97,1
n-Pentane (2,0 %)	91,5	98,1
Toluène (4,9 %) + n-Pentane (2,2 %)	91,9	99,0

Exemples 10 et 11

Dans une série d'expériences conduites dans les conditions réactionnelles et avec la même composition de catalyseur que dans les exemples 8 et 9, on ajoute à la charge d'une unité d'isomérisation d'aromatiques du 2,2,5-triméthylhexane pour tester l'efficacité des précurseurs du n-pentane, comme les alcanes en C₉, dans le procédé de l'invention. Dans l'exemple 10, on introduit une charge aromatique pure dans le réacteur d'isomérisation tandis que dans l'exemple 11, on ajoute au courant d'alimentation 3,9 % en poids de l'isoparaffine en C₉. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant où toutes les compositions sont exprimées en pourcentages pondéraux et où la composition des produits est donnée sur la base de la teneur en aromatiques en C₈ de la charge introduite dans le réacteur d'isomérisation.

-18-

Composant	Exemple 10		Exemple 11	
	Charge	Produit*	Charge	Produit*
5 Hydrocarbure en C ₁ -C ₄	—	1,5	—	1,7
i-Pentane	—	0,3	—	1,9
n-Pentane	—	0,2	—	0,7
Paraffines en C ₉	—	—	3,6	—
10 Naphtènes en C ₆ -C ₇	—	0,2	0,4	0,2
Naphtènes en C ₈	0,4	0,1	0,1	—
Benzène	0,1	0,7	—	0,5
Toluène	0,3	2,1	0,3	2,0
Ethylbenzène	15,5	10,9	15,2	10,9
15 p-Xylène	7,9	18,9	7,7	19,0
m-Xylène	55,8	42,4	53,2	43,3
o-Xylène	19,9	19,3	19,4	19,5
Aromatiques en C ₉ ⁺	0,1	2,4	0,1	2,8
20 Total des aromati-ques	—	96,7**	—	98,1*
Rendement en aromati-ques en C ₈	—	91,5**	—	92,8*
Rétention de noyaux en C ₈	—	92,8**	—	94,8*

25 * La composition des produits est exprimée en pourcentage pondéral de produit par rapport aux aromatiques en C₈ (xylènes et éthylbenzène) dans la charge, sans tenir compte des autres composants de la charge ni de l'hydrogène ajouté.

30 ** Exprimé en pourcentage pondéral du composant correspondant dans la charge. Les noyaux en C₈ dans la charge sont calculés sur la base des xylènes, de l'éthylbenzène et des naphtènes en C₈ dans la charge.

Exemples 12 et 13Effet de l'augmentation de la teneur en hydrocarbures légers de la charge dans une unité industrielle

5 On effectue des essais expérimentaux dans le réacteur d'isomérisation d'une raffinerie industrielle. Dans un cas (exemple 12) on introduit dans le réacteur une charge fraîche contenant environ 3 % en poids d'hydrocarbures légers. Dans un autre cas (exemple 13) on augmente la teneur totale de la charge en hydrocarbures légers à environ 5,3 % en poids par recyclage d'une fraction d'hydrocarbures légers à partir du procédé. Dans l'exemple 12, on introduit dans le réacteur d'isomérisation d'une raffinerie industrielle 55,943 kg/h de charge à une vitesse spatiale horaire de 1,6. Le réacteur contient 33 800 kg d'un catalyseur composé de 0,4 % de platine sur un support de 70 % en poids d'êta-alumine et de 30 % en poids d'une fonction acide silice-alumine. La charge totale de 55 943 kg/h comprend 17 670 kg/h de charge fraîche et 38 273 kg/h de liqueur obtenue à partir du cristalliseur utilisé pour séparer le para-xylène de l'effluent du réacteur d'isomérisation. La charge fraîche dans cet essai contient 1679 kg/h d'un matériau hydrocarboné en C₅ à C₇, ce dernier constituant ainsi environ 3 % en poids de la charge totale introduite dans le réacteur d'isomérisation. Dans l'exemple 13, on utilise les mêmes conditions dans le même équipement, sauf que l'on introduit 1995 kg/h d'un produit de recyclage hydrocarboné en C₅ à C₇ provenant de l'opération, dans la charge, avec 1020 kg/h d'hydrocarbures en C₅ à C₇ introduits avec la charge fraîche. La quantité totale d'hydrocarbures en C₅ à C₇ dans la charge combinée dans

-20-

l'exemple 13 est donc de 3 015 kg/h, soit 5,3 % en poids du total de la charge combinée. Comme on peut le noter d'après les données ci-dessous, l'augmentation en hydrocarbures en C₅ à C₇ fournie par le matériau recyclé ajouté au réacteur d'isomérisation présente une amélioration marquée dans l'approximation de l'équilibre par les xylènes, et une augmentation de 2 % dans la rétention globale des noyaux en C₈.

Effets du recyclage de la fraction C₅-C₇

	Exemple 12	Exemple 13
-Charge d'agent isomérisant (Total, Kg/h)	55 943	55 279
-Charge fraîche, Kg/h	17 670	17 011
-Effluent cristallisant, Kg/h	38 273	40 278
-Hydrocarbures en C ₅ -C ₇ introduites dans la charge fraîche ; Kg/h	1 679	1 020
-Hydrocarbures en C ₅ -C ₇ recyclés Kg/h		1 995
-Pourcentage d'hydrocarbures en C ₅ -C ₇ dans la charge d'agent isomérisant	3,0	5,3
-Approximation de l'équilibre, % :		
Méta-xylène	83	102
Para-xylène	88	102
Ortho-xylène	77	102
Ethyl-benzène	49	44
-Transformation d'éthyl-benzène	30	26
-% de rétention de noyaux en C ₈	95	97

Les exemples précédents illustrent les résultats bénéfiques que l'on peut obtenir dans l'isomérisation des aromatiques en incorporant des hydrocarbures aliphatiques dans la charge introduite dans le procédé selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. - Procédé d'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone par molécule pour produire du para-xylène et de l'ortho-xylène où lesdits hydrocarbures aromatiques sont mis en contact dans une zone d'isomérisation avec un catalyseur d'isomérisation aux température et pression convenables pour une telle isomérisation en présence d'hydrogène ajouté et des matériaux en contact retirés de ladite zone, caractérisé en ce que l'on introduit dans ladite zone d'isomérisation d'environ 1 à 10 % en poids de la charge totale introduite dans la zone d'isomérisation, d'au moins un hydrocarbure aliphatique contenant au moins 5 atomes de carbone par molécule.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit dans ladite zone au moins une partie desdits hydrocarbures aliphatiques en séparant du matériau au contact retiré de ladite zone un courant de recyclage composé de façon prédominante desdits hydrocarbures aliphatiques.

3. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits hydrocarbures aliphatiques ont de 5 à 7 atomes de carbone par molécule.

4. - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit hydrocarbure aliphatique est le n-pentane.

5. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'au moins une fraction desdits hydrocarbures aliphatiques est un précurseur du n-pentane, ledit précurseur donnant

-22-

du n-pentane dans les conditions de ladite zone d'isomérisation.

5 6. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend un métal noble fixé sur un support constitué d'une base silice-alumine.

7. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite base silice-alumine comprend de l'alumine mélangée avec une zéolite.

10 8. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend un métal noble sur un support comprenant un mélange de gamma-alumine et de mordénite acide.

15 9. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend du platine fixé sur un support constitué d'une base silice-alumine.

20 10. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend de 0,1 à 0,5 % en poids de platine sur une base comprenant 15 à 50 % en poids de mordénite acide et de 50 à 85 % en poids de gamma-alumine.

25 11. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits hydrocarbures à faible poids moléculaire comprennent un mélange d'hydrocarbures en C_5 à C_7 .

30 12. - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits hydrocarbures aliphatiques introduits dans ladite zone d'isomérisation constituent d'environ 2 à 6 % en poids de la charge totale.

13. - Procédé selon la revendication 1

-23-

ou la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits hydrocarbures aliphatiques constituent d'environ 4 à 6 % en poids de la charge totale.