

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 22204**

---

⑮ Procédé de valorisation des coupes C<sub>4</sub> oléfiques.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 2/00, 2/08, 2/56, 5/13; C 10 L 1/04.

⑰ Date de dépôt..... 16 octobre 1980.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée :

㉒ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

---

㉓ Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

㉔ Invention de : Jean Cosyns, Bernard Juguin, Jean-François Le Page et Jean Miquel.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

㉖ Mandataire : Institut Français du Pétrole,  
4, av. de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison.

Le développement des divers procédés de craquage à la vapeur et craquage catalytique des naphthas et des gaz-oils met à la disposition du marché une coupe C<sub>4</sub>, qui après extraction du butadiène, contient essentiellement un mélange de butènes, d'isobutène, de butane et d'isobutane qu'il  
5 convient de valoriser.

Les oléfines, butènes et isobutènes, peuvent être utilisées pour les synthèses pétrochimiques de produits plus élaborés (alcools, aldéhydes, acides, nitriles, etc...), mais les tonnages de ces coupes C<sub>4</sub> sont, en général, trop importants ou du moins peuvent devenir trop importants pour  
10 que cette voie de valorisation puisse être seule envisagée.

Une deuxième voie de valorisation consiste à recycler cette coupe C<sub>4</sub> vers l'unité de craquage (craquage à la vapeur) ou de craquage catalytique, après hydrogénéation des oléfines ; mais, ici, l'isobutane contenu dans la coupe hydrogénée, et qui représente plus de 50% en poids de la  
15 coupe considérée, ne donne pas des rendements en éthylène suffisamment intéressants et conduit aussi à une production importante de méthane qui n'est guère utilisable que comme combustible.

Une troisième voie de valorisation de ladite coupe C<sub>4</sub> consiste, après hydrogénéation de cette coupe, à séparer le n-butane de l'isobutane  
20 par distillation et à ne recycler vers l'unité de vapocraquage que le n-butane, réservant l'isobutane pour d'autres utilisations plus avantageuses, telles que par exemple une alkylation pour la production d'essences isoparaffiniques. Néanmoins, les rendements en éthylène et propylène, dans un vapocraquage ainsi réalisé, n'excèdent pas 38 et 20% respectivement, en  
25 poids, et la production de méthane avoisine 25% en poids.

Une quatrième voie de valorisation de la coupe C<sub>4</sub> consiste à alkyler les oléfines de cette coupe avec l'isobutane qu'elle contient de façon à maximiser les rendements en essences. Cependant, dans l'étape d'alkylation, le comportement de l'isobutène est moins favorable que celui des butènes  
30 pour l'obtention d'une essence à nombre d'octane élevé ; en effet, les nombres d'octane Research (ou Clair) des alkylats de butènes normaux sont plus élevés que ceux des alkylats d'isobutène.

Pour améliorer cette quatrième voie, on peut, dans un premier temps

soumettre d'abord la coupe C<sub>4</sub> à une polymérisation au cours de laquelle on s'efforce à ce que les conversions globales des butènes normaux que contient la coupe, restent inférieures à 10% et au cours de laquelle on convertit au moins 90% de l'isobutène (de préférence, on effectue au moins  
5 92% de conversion de l'isobutène) ; cet hydrocarbure se transforme essentiellement en dimères et trimères de l'isobutène ; ensuite, le produit ainsi obtenu est soumis à un fractionnement en vue d'obtenir d'une part, une première fraction que l'on envoie vers l'unité d'alkylation et d'autre part, une deuxième fraction que l'on envoie au pool essence, après  
10 avoir subi une hydrogénation partielle ou totale. La première fraction, envoyée vers l'alkylation, renferme en majeure partie du butane et de l'isobutane et les butènes qui n'ont pas réagi au cours de la polymérisation. Un tel procédé est décrit dans la demande de brevet britannique n° 2.017.746.

15 La présente invention est un perfectionnement de cette demande de brevet britannique n° 2.017.746 pour la valorisation de la coupe C<sub>4</sub> et consiste à soumettre la coupe C<sub>4</sub> oléfinique non pas à une simple réaction de polymérisation, telle que décrite ci-dessus, mais à un couplage d'une  
20 réaction de polymérisation et d'une réaction d'isomérisation, couplage qui ici consiste non seulement à obtenir une transformation sélective de l'isobutène en dimères C<sub>8</sub> et en trimères C<sub>12</sub>, mais également à provoquer le déplacement de la double liaison du butène-1 avec donc transformation de la majeure partie du butène-1 en butènes-2, pour atteindre, sous les conditions opératoires et avec les catalyseurs choisis, une composition assez  
25 proche de celle qui correspond à l'équilibre thermodynamique. Les autres constituants de la charge ne sont sensiblement pas transformés au cours de la réaction d'isomérisation. Cette transformation du butène-1 en butènes-2 présente un intérêt primordial pour la réaction d'alkylation effectuée après le fractionnement de l'effluent d'isomérisation, car les produits obtenus par alkylation des butènes-2 possèdent un indice d'octane  
30 nettement supérieur à celui des alkylats issus du butène-1. (Les alkylats obtenus à partir de butène-2 possèdent un R.O.N. supérieur de 5 à 7 points à celui obtenu en partant de butène-1).

Le procédé selon l'invention, dans le cas d'une charge en provenance  
35 de d'un craquage catalytique (généralement assez riche en isobutane), permet en outre d'obtenir une charge type pour l'unité d'alkylation de butène-2 par l'isobutane, ceci signifiant que la charge d'alkylation peut-

être, le plus souvent, utilisée telle quelle dans une unité d'alkylation, sans apport extérieur (ou avec un faible apport) d'isobutane.

Le procédé correspondant à l'invention est schématisé dans la figure unique.

5 La coupe C<sub>4</sub> oléfinique, qui généralement à ce stade renferme de l'isobutane, du n-butane, du butène-1, des butènes-2, de l'isobutène et peu ou pas du butadiène (en général moins de 2% et de préférence moins de 0,7% en poids de butadiène) est introduite par la conduite 1 dans une zone de sèchage 2. Ce sèchage est effectué de façon conventionnelle, par exemple  
10 par passage de la coupe sur un tamis moléculaire, de préférence un tamis de type 3 A. La coupe ainsi séchée est envoyée par la conduite 3 dans une zone de polymérisation sélective 4 au cours de laquelle l'isobutène de la dite coupe est essentiellement transformé en dimères et trimères de l'isobutène.

15 Dans la zone de polymérisation, les conditions sont telles que l'isobutène réagit jusqu'à des taux de conversion supérieurs à 95% en poids et même à 96% tandis que les conversions globales des butènes normaux (butène-1 et butènes-2 cis et trans) restent inférieures ou égales à 3% en poids et de préférence inférieures à 2%, voire même 1%.

20 Les réactions de polymérisation sont en général effectuées en présence d'un catalyseur disposé par exemple sous forme d'un lit fixe, à une température d'environ 30 à 400°C, sous une pression d'environ 0,1 à 20 MPa (1 à 200 bars), de préférence la température est d'environ 100 à 140°C et la pression est de 3 à 5 MPa avec un débit d'hydrocarbures liquides  
25 (vitesse spatiale) d'environ 0,05 à 5 volumes par volume de catalyseur et par heure, de préférence entre 0,8 et 2,5.

Le catalyseur de nature acide peut être une silice alumine ou une bore alumine ou alumine borée. On peut encore choisir un catalyseur obtenu par traitement d'alumine de transition au moyen d'un dérivé acide du  
30 fluor, avec éventuellement addition d'un ester silicique. Les catalyseurs utilisés selon la présente invention, pour la réaction de polymérisation, se révèlent avoir des qualités supérieures à celles d'autres catalyseurs de polymérisation tels que l'acide phosphorique sur Kieselguhr ou sur silice, ou sur quartz, ou tels que des catalyseurs du type "acide phospho-

rique solide", c'est-à-dire des catalyseurs constitués d'une matière siliceuse à grand pouvoir adsorbant imprégnée d'une proportion élevée d'acide phosphorique, ou tels encore que des mélanges de gel d'alumine et de thoria co-précipités ou non, avec éventuellement des additions d'oxyde de chrome, d'oxyde de zinc, ou d'un métal équivalent.

De préférence, on utilise dans la présente invention, une silice alumine dont la teneur en silice est comprise entre 60 et 95% en poids et de préférence entre 70 et 90% ayant, de préférence comme additif entre 0,1 et 5% en poids d'oxyde de zinc.

10 A la sortie de la zone de polymérisation 4, la totalité de l'effluent chemine par la conduite 5 directement dans la zone 6 d'hydroisomérisation des butènes, sans fractionnement intermédiaire. Un autre agencement pour le procédé de l'invention consiste à utiliser un même réacteur pour y effectuer la réaction de polymérisation de l'isobutène et la réaction d'isomérisation des butènes : on utilise dans ce cas, dans ce réac-  
15 teur unique, deux lits catalytiques, l'un de polymérisation, l'autre d'isomérisation, ces deux lits distincts étant alors généralement superposés. Dans ce cas, la conduite 5 n'existe pas. Sur la figure, l'hydrogène nécessaire à la réaction d'isomérisation est introduit par la conduite  
20 7. Dans le cas d'un réacteur unique, l'hydrogène est introduit au niveau supérieur du lit catalytique d'isomérisation.

L'isomérisation est effectuée en présence d'un catalyseur, disposé par exemple, sous forme d'un lit fixe, ou mobile, ou fluidisé, selon les circonstances, à une température comprise entre environ 0 et 250°C, (de  
25 préférence entre 100 et 140°C), sous une pression d'environ 0,1 à 20 MPa (de préférence 3 à 5 MPa) et avec un débit d'hydrocarbure liquide (vitesse spatiale) d'environ 0,2 à 20 volumes d'hydrocarbure par volume de catalyseur et par heure (de préférence 1 à 3). Le catalyseur utilisé comporte en général un métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments (par  
30 exemple le cobalt, le nickel, le palladium, etc...), déposé sur un support peu acide, par exemple une alumine de transition, une silice, etc... ayant une surface spécifique comprise entre environ 20 et 300m<sup>2</sup> par gramme et un volume poreux compris entre environ 0,20 et 0,80 cm<sup>3</sup> par gramme.

L'acidité du support peut être déterminée par le test connu d'ad-

sorption d'ammoniac décrit dans "Journal of Catalysis, 2, 211-222 (1963)": la méthode consiste à chauffer le support à 600°C sous vide (soit à une pression inférieure à environ 1 Pa) jusqu'à dégazage total ; ensuite, on place ce support dans un calorimètre à 320°C et on introduit une quantité  
5 d'ammoniac telle que la pression finale du système à l'équilibre atteigne 40 kPa et on mesure la quantité de chaleur dégagée.

On utilise les supports qui ont une chaleur de neutralisation, par adsorption d'ammoniac, inférieure à 41,85 joules par gramme à 320°C sous 40 kPa de pression et de préférence inférieure à 29,3 joules par gramme.  
10 La chaleur de neutralisation du catalyseur final est sensiblement identique, c'est-à-dire inférieure à 41,85 Joules par gramme et de préférence inférieure à 29,3 joules par gramme.

Le catalyseur peut travailler en milieu sulfuré (pour inhiber les propriétés hydrogénantes du métal) ou non. Afin d'éviter une perte des  
15 propriétés catalytiques du solide et d'éviter également des réactions secondaires, il est préférable de conduire la réaction sous une pression partielle d'hydrogène, hydrogène que l'on introduit avec la charge. Le rapport hydrogène/hydrocarbure est alors généralement compris entre 0,01 et 2 (rapport exprimé en molécules par molécule).

20 Compte tenu de la forte exothermicité à laquelle donne lieu la transformation de polymérisation dans la zone 4, il est préférable que la teneur en isobutène de la charge ne soit pas supérieure à environ 35% en poids, sinon il convient de la diluer, par exemple avec du butane ou de l'isobutane, et/ou par exemple à l'aide d'une partie, ou de la totalité,  
25 du butane et/ou de l'isobutane en provenance par les conduites 17 et 18 de l'effluent de la zone d'alkylation 15 définie ci-dessous. Cette fraction recyclée de butane et/ou isobutane est envoyée soit dans la zone de polymérisation 4, quand le réacteur 4 de polymérisation est indépendant du réacteur, (cas de la figure), soit à l'entrée du réacteur unique dans  
30 le cas d'un réacteur unique à deux lits différents, l'un pour la polymérisation et l'autre pour l'isomérisation.

On peut aussi utiliser, pour effectuer la dilution, de l'isobutane (et/ou du butane) frais introduit par les conduites 19 et 18 .

Au cours de la réaction d'isomérisation, la charge introduite s'enrichit en butène-2 : on opère de façon à ce que, au cours de l'isomérisation (hydroisomérisation), 90% au moins de butène-1 soient convertis en butènes-2 et de façon à ce que, dans l'effluent de la zone d'isomérisation 5 (hydroisomérisation), les butènes normaux que renferme cet effluent soient constitués d'au moins 92% poids (de préférence plus de 93%) de butènes-2 et de moins de 8% poids (de préférence moins de 7%) de butène-1.

D'une façon parfois préférée, les températures, les pressions et les VVH, ensemble ou séparément, sont sensiblement les mêmes dans les zones 10 réactionnelles d'hydro-isomérisation et de polymérisation.

A la sortie de la zone d'isomérisation, l'ensemble du mélange réactionnel c'est-à-dire les butènes, l'isobutène n'ayant pas réagi, les dimères et trimères de l'isobutène, le butane et l'éventuel butane de dilution, l'isobutane et l'éventuel isobutane de dilution, etc... sont dirigés 15 gés par la ligne 8 vers une zone de fractionnement 9 d'où l'on soutire notamment, par la conduite 11, une première fraction renfermant en majeure partie du butane, de l'isobutane, de l'isobutène et des butènes et par la conduite 10, une deuxième fraction renfermant essentiellement les dimères et les trimères de l'isobutène (polymérisat) et que l'on peut envoyer, 20 yer, le plus souvent sans autre fractionnement et/ou sans hydrogénation (partielle ou totale) directement au pool essence, étant donné la qualité obtenue dudit polymérisat.

La fraction, soutirée par la conduite 11 de la zone de fractionnement 9, est envoyée dans une zone d'alkylation 12.

25 En général, la réaction d'alkylation est effectuée soit en présence d'un catalyseur dissous, c'est-à-dire en phase liquide, soit en présence d'un catalyseur solide, utilisé de préférence sous la forme d'un lit fixe, à une température comprise entre - 20 et 200°C et sous une pression comprise entre 10 kPa et 20 MPa. On peut donc opérer en phase liquide en présence 30 sence d'un acide fort minéral tel que l'acide fluorhydrique ou l'acide sulfurique avec ou sans addition d'un acide de Lewis tel que le trifluorure de bore ou le pentafluorure d'antimoine ou encore de trichlorure d'aluminium et/ou en présence, éventuellement d'un acide de Brönsted. On peut opérer en phase vapeur en présence d'un catalyseur solide du type phosphates, 35 arséniates ou stannates de métaux polyvalents additionnés de tri-

fluorure de bore. Il existe aussi des procédés d'alkylation effectués en présence de catalyseurs possédant une structure zéolithique, à tamis moléculaire, avec ou en l'absence de silice-alumines, par exemple avec éventuellement au moins un métal tel que le nickel, le palladium, le rhodium, le platine, etc...

Plus particulièrement, la réaction d'alkylation peut être effectuée à des températures voisines de la température ambiante et à des pressions modérées.

Par les conduites 16, 17 et 13 (et/ou 19 et 13), on peut ajouter dans la zone d'alkylation 12, un complément d'isobutane, (et/ou butane), complément préférable afin d'avoir à l'entrée de la zone d'alkylation, un rapport isobutane/oléfines (molaire) judicieux, compris entre environ 1/1 et 10/1, ce rapport permettant d'obtenir un alkylat ayant un indice d'octane optimum.

On obtient, au cours de l'alkylation, un alkylat que l'on soutire par la conduite 14 et que l'on peut fractionner dans la zone 15 en vue d'obtenir :

(a) une fraction, que l'on soutire par la conduite 16, renfermant généralement des hydrocarbures saturés (iso et normales paraffines) à 4 atomes de carbone par molécule, c'est à dire des butanes riches en isobutane que l'on peut envoyer, selon les besoins, vers la zone de polymérisation 4 par les lignes 17 et 18 (sur la figure, la ligne 18 arrive à l'entrée de la zone d'isomérisation 4 comme expliqué précédemment) de manière à y éviter de trop grandes élévations de température et/ou vers la zone d'alkylation 12 par la conduite 13, et

(b) un alkylat utilisable comme carburant pour automobile, par exemple, car les produits de l'alkylation ont en général un nombre d'octane clair compris entre 88 et 95. Cet alkylat est recueilli par la conduite 21 et est généralement mélangé avec le polymérisat de la ligne 10, selon un mode préféré de l'invention.

De l'isobutane d'appoint, nécessaire éventuellement à la dilution de la charge (conduite 1) et à la dilution, par la conduite 13, de la coupe arrivant dans la zone d'alkylation, peut être introduit par la conduite 19.

EXEMPLE 1 : A titre d'exemple, on se propose de traiter une coupe C<sub>4</sub> oléfinique de steam cracking après extraction du butadiène ; la composition de la charge est donnée dans le tableau I.

Tableau I

5	Composition de la charge (% poids)	
	- Isobutane	1,3
	- N-butane	6,4
	- Butène-1	27,9
	- Butènes-2	14,5
10	- Isobutène	49,6
	- Butadiène	0,3

La charge est d'abord soumise à un séchage sur un tamis moléculaire 3 A, puis on la traite dans une zone de polymérisation isomérisante c'est-à-dire une zone constituée par deux lits fixes et successifs de catalyseur ; dans le premier où a lieu la polymérisation, se trouve un catalyseur qui est une silice-alumine commerciale du type Durabead Perl Catalystor Neu de la Société Kalichemie contenant <sup>en outre</sup> 0,2% en poids de zinc.

Dans le deuxième lit, où a lieu l'isomérisation, se trouve un catalyseur commercial du type LD 265 de la Société Procatalyse ; ce catalyseur est constitué par une alumine de haute pureté contenant 0,3% en poids de palladium. Sa surface spécifique est de 60m<sup>2</sup>/g, son volume poreux total est de 0,50 cm<sup>3</sup>/gramme, sa densité de remplissage est de 0,7 g par cm<sup>3</sup>. Il se présente sous forme de billes de 2 à 4 mm. La chaleur de neutralisation de ce catalyseur mesurée dans les conditions indiquées plus haut, est de 25 6 calories par gramme.

Les conditions opératoires, dans chacune des deux zones d'isomérisation et de polymérisation sont les suivantes :

30	Polymérisation : VVH (en h <sup>-1</sup> )	1	Isomérisation VVH (en h <sup>-1</sup> )	2
	T °C	120	T °C	120°C
	Pression MPa	4	Pression MPa	4
			H <sub>2</sub> /HC	0,5

Dans le tableau II suivant, on indique la composition de l'effluent à la sortie de la zone de polymérisation, ainsi que la composition de l'effluent à la sortie de la zone d'isomérisation. Les compositions sont données en % poids par rapport à la charge initiale.

5 Tableau II

	Effluent de polymérisation % poids	Effluent d'isomérisation % poids
Isobutane	1,3	1,3
N-butane	6,4	6,4
15 Butène-1	27,8	2,5
Butènes-2	14,5	39,8
Isobutène	1,4	1,4
Coupes C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> (polymérisat)	48,6	48,6

15 Après fractionnement de l'effluent d'isomérisation dans la zone 9 de la figure, on recueille par la conduite 11, en tête de colonne, une fraction ayant la composition suivante, en % poids par rapport à la charge initiale :

20	- Isobutane	: 1,3%	
	- N-butane	: 6,4%	
	- Butène-1	: 2,5%	} 42,3%
	- Butènes-2	: 39,8%	
	- Isobutène	: 1,4%	

25 En fond de colonne, par la conduite 10, on recueille une essence qui représente 48,6% en poids par rapport à la charge initiale et qui a les caractéristiques suivantes :

	- densité à 15°C	: 0,752
	- indices d'octane	
	. RON clear	: 101
30	. RON éthylé à 0,5%	: 104,5
	. MON clear	: 84
	. MON éthylé à 0,5%	: 87

10

## - distillation ASTM

	. PI	:	80°C
	. 5%	:	108
	. 10%	:	110
5	. 20%	:	115
	. 30%	:	123
	. 40%	:	132
	. 50%	:	143
	. 60%	:	160
10	. 70%	:	171
	. 80%	:	178
	. 90%	:	185
	. 95%	:	193
	. 98%	:	215
15	. PF%	:	250
	. distillat	:	99,5
	. résidu	:	0,5
	. pertes	:	-

Une telle essence peut être envoyée au pool essence, sans passer  
20 par une autre étape de fractionnement ou de purification (par hydrogéné-  
tion par exemple).

La fraction de la conduite 11, contenant du butane normal, de l'i-  
sobutane, de l'isobutène et des butènes-1 et 2, est envoyée dans la zone  
d'alkylation 12. Mais, dans cette coupe, la quantité d'isobutane présente  
25 est insuffisante (1,3% d'isobutane pour 42,3% de butènes en poids par  
rapport à la charge initiale) pour que l'on ait un rapport correct isobu-  
tane/oléfines nécessaire pour éviter les réactions secondaires indésira-  
bles. On ajoute par la conduite 13, une quantité d'isobutane représentant  
en poids 44,6% de la charge initiale de la conduite 1. L'isobutane peut-  
30 être, par exemple, de l'isobutane en excès récupéré par les conduites 16,  
17 et 13 et/ou de l'isobutane frais introduit par la colonne 19.

Cette réaction d'alkylation est conduite en présence d'acide fluo-  
hydrique, dans le réacteur 12, agité et refroidi de manière à maintenir  
la température du milieu réactionnel à 30°C. Les autres conditions opéra-  
35 toires sont les suivantes :

- pression : 1,5 MPa
- volume d'acide fluorhydrique (à 85% en poids) par heure et par unité de volume d'oléfine : 2
- rapport en volume d'acide/hydrocarbures : 1.

5 On fractionne ensuite dans la zone 15, l'effluent de la zone d'alkylation 12, soutiré par la conduite 14. On récupère ainsi, d'une part par la conduite 16, l'excès d'isobutane et du butane qui représente 6,4% en poids par rapport à la charge totale initiale de la conduite 1, et d'autre part, par la conduite 21, un alkylat essence représentant 89,1% en poids 10 par rapport à la charge totale initiale de la conduite 1.

L'isobutane et/ou le butane peut être renvoyé au moins en partie vers la zone 4 (polymérisation) par les conduites 17 et 18 ou être évacué par la conduite 20.

On donne dans le tableau III, les RON et MON obtenus de l'essence 15 "poly" (polymérisat de la conduite 10), de l'alkylat de la conduite 21 et du mélange de l'essence "poly" et de l'alkylat :

Tableau III

	<u>RON</u>	<u>RON éthylé</u> (0,5% Pb)	<u>MON</u>	<u>MON éthylé</u> (0,5% Pb)
Alkylat	95	108,5	92	107,0
20 Essence "poly"	101	104,5	84	87
mélange de l'alkylat et de l'essence "poly"	97,5	107,6	89,5	100,3

Les NO du mélange montrent un effet de "synergie" entre les constituants du mélange puisque les NO théoriques de ce mélange sont les suivants :

- RON :

$$95 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 101 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 97,11$$

- RON éthylé

$$30 \quad 108,5 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 104,5 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 107,08$$

12

$$- \text{MON} \\ 92 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 84 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 89,17$$

$$5 - \text{MON éthylé} \\ 107,0 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 87 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 99,93$$

Il est donc intéressant de recueillir ensemble l'alkylat et l'essen-  
10 ce "poly".

directement

EXEMPLE 1 A (comparatif) : On envoie la charge fraîche de l'exemple 1 dans la zone d'alkylation 12, sans polymérisation et isomérisation intermédiaires. Dans l'exemple 1, il convenait d'envoyer dans la zone d'alkylation 12, par la conduite 13, 44,6% (en poids par rapport à la charge initiale) d'i-  
15 sobutane.

Ici, il est nécessaire d'envoyer par la conduite 13, 96,5% d'isobutane (en poids par rapport à la charge initiale) : cela montre que le procédé selon l'invention permet de conduire en outre à des économies en isobutane dans l'unité d'alkylation, c'est-à-dire de diminuer le prix de re-  
20 vient des alkylats obtenus. Par la conduite 16, on récupère l'excès d'isobutane et de butane qui représente 6,4% en poids par rapport à la charge initiale. Par la conduite 21, on récupère l'alkylat qui représente ici 189,9% en poids par rapport à la charge initiale et qui possède les indices d'octane suivants (moins bons que dans l'exemple 1) :

25 - RON	RON éthylé (0,5%.Pb)	MON	MON éthylé (0,5%.Pb)
93	105,5	90	105

EXEMPLE 2 : Dans cet exemple, on traite une coupe C<sub>4</sub> oléfinique provenant d'un craquage catalytique dans le même équipement que pour l'exemple 1,  
30 sous les mêmes conditions et avec les mêmes catalyseurs que dans l'exemple 1, pour chacune des réactions impliquées : polymérisation, hydroisomérisation et alkylation.

La composition en % poids de cette coupe C<sub>4</sub> est la suivante (après extraction du butadiène).

	- isobutane	35
	- n-butane	12
	- butène-1	10
	- butènes-2	27
5	- isobutène	16
	- butadiène	0

---

100

La charge est d'abord soumise à un séchage sur un tamis moléculaire 3 A puis on la traite dans une zone de polymérisation isomérisante c'est à dire dans une zone constituée par deux lits fixes et successifs de catalyseur ; dans le premier lit, on réalise la réaction de polymérisation avec le catalyseur de l'exemple 1 ; dans le deuxième lit, on réalise la réaction d'isomérisation avec le catalyseur de l'exemple 1.

Dans le tableau IV, on indique la composition de l'effluent à la sortie de la zone de polymérisation ainsi que la composition de l'effluent à la sortie de la zone d'isomérisation. Les compositions sont données en % poids par rapport à la charge initiale.

Tableau IV

	Effluent de polymérisation % poids	Effluent d'isomérisation % poids
20	Isobutane	35
	n-butane	12
	butène-1	9,9
	butènes-2	27
25	isobutène	0,5
	essence "polymérisat" (C <sub>8</sub> à C <sub>12</sub> )	15,6

Après fractionnement de l'effluent d'isomérisation dans la zone 9 de la figure, on recueille par la conduite 11, en tête de colonne, une fraction ayant la composition suivante, en % poids par rapport à la charge initiale :

		14	
- isobutane	:	35 %	
- n-butane	:	12 %	
- butène-1	:	0,9 %	} 36,9 %
- butènes-2	:	36 %	
- isobutène	:	0,5 %	

5 En fond de colonne, par la conduite 10, on recueille une essence (polymérisat) qui représente 15,6 % en poids par rapport à la charge initiale et qui a sensiblement les mêmes caractéristiques que le polymérisat obtenu à l'exemple 1. En particulier les indices d'octane sont les suivants :

10	- RON clear	:	101
	- RON éthylé à 0,5% Pb	:	104,5
	- MON clear	:	84
	- MON éthylé à 0,5% Pb	:	87

Une telle essence peut être envoyée au pool essence sans passer par 15 une autre étape de fractionnement ou de purification (par hydrogénation par exemple).

La fraction de la conduite 11, contenant du butane normal, de l'isobutane, de l'isobutène et des butènes-1 et 2, est donc envoyée dans la zone d'alkylation 12. Ici, contrairement à l'exemple 1, la quantité d'isobutane présente est pratiquement suffisante (35% d'isobutane pour 36,9% de butènes en poids par rapport à la charge initiale) pour que l'on ait un rapport correct isobutane/oléfines nécessaire pour éviter les réactions secondaires indésirables. Toutefois, on ajoute par la conduite 13, une petite quantité d'isobutane représentant en poids 4,2% de la charge initiale de la conduite 1. L'isobutane peut être, par exemple, de l'isobutane en excès récupéré par les conduites 16, 17 et 13 et/ou de l'isobutane frais introduit par la conduite 19.

On fractionne ensuite dans la zone 15, l'effluent de la zone d'alkylation 12, soutiré par la conduite 14. On récupère ainsi, d'une part 30 par la conduite 16, l'excès d'isobutane et du butane qui représente 12% en poids par rapport à la charge totale initiale de la conduite 1, et d'autre part, par la conduite 21, un alkylat essence représentant 76,2% en poids par rapport à la charge totale initiale de la conduite 1.

On donne dans le tableau V, les RON et MON obtenus de l'essence "poly" (polymérisat de la conduite 10), de l'alkylat de la conduite 21 et du mélange de l'essence "poly" et de l'alkylat :

Tableau V

5		RON	RON éthylé (0,5% Pb)	MON	MON éthylé (0,5% Pb)
	Alkylat	95	109	92	107
	Essence "poly"	101	104,5	84	87
10	Mélange de l'alkylat et de l'essence "poly"	96,6	108,8	91,1	104

Les NO du mélange montrent un effet de "synergie" entre les constituants du mélange puisque les NO théoriques de ce mélange sont les suivants :

- RON :

$$15 \quad 95 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 101 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 96,01$$

- RON éthylé :

$$20 \quad 109 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 104,5 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 108,23$$

- MON :

$$25 \quad 92 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 84 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 90,64$$

- MON éthylé :

$$107 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 87 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 103,60$$

30 Il est donc intéressant de recueillir ensemble l'alkylat et l'essence "polymérisat".

EXEMPLE 2 A (comparatif) : On envoie directement la charge fraîche de l'exemple 2 dans la zone d'alkylation 12, sans polymérisation et isomérisation intermédiaires. Dans l'exemple 3, on se contentait d'envoyer dans la zone d'alkylation 12, par la conduite 13, 4,2% (en poids par rapport à la charge initiale) d'isobutane. Ici, il est nécessaire d'envoyer par la conduite 13, 20,9% d'isobutane (en poids par rapport à la charge initiale) : cela montre que, comme pour l'exemple 1 (charge provenant d'un craquage à la vapeur), le procédé selon l'invention permet de conduire en outre à des économies en isobutane dans l'unité d'alkylation, c'est à dire de diminuer le prix de revient des alkylats obtenus. Par la conduite 16, on récupère l'excès d'isobutane et du butane qui représente 12% en poids par rapport à la charge initiale. Par la conduite 21, on récupère l'alkylat qui représente ici 108,6% en poids par rapport à la charge initiale et qui possède les indices d'octane suivants (moins bons que dans l'exemple 3) :

15	RON	RON éthylié (0,5%Pb)	MON	MON éthylié (0,5%Pb)
	94	107	91	106

EXEMPLE 1 B (comparatif) : On traite la charge de l'exemple 1 en n'utilisant pas la zone 6 d'hydro-isomérisation. Autrement dit, la charge passe directement de la zone 4 de polymérisation dans la zone 9 de fractionnement sans apport de l'hydrogène nécessaire à l'hydro-isomérisation. Les autres conditions opératoires restent inchangées. On donne ci-dessous le bilan du procédé par rapport à la totalité de la charge de la conduite 1. On donne entre parenthèse les résultats de l'exemple 1 :

25	- Alkylat : 86,0%	(89,1%)
	- Polymérisat : 48,6%	(48,6%)

On donne dans le tableau VI le nombre d'octane des produits obtenus (entre parenthèses, les NO obtenus dans l'exemple 1) :

TABLEAU VI

	RON	RON éthylé (0,5% Pb)	MON	MON éthylé (0,5% Pb)
Alkylat	92,5 (95)	105,5 (108,5)	90 (92)	105 (107)
5 Essence "polymérisat"	101 (101)	104,5 (104,5)	84 (84)	87 (87)
Mélange d'alkylat et de l'essence "poly- mérisat".	95,4(97,5)	105,2 (107,6)	84,9(89,5)	98,6(100,3)

On note qu'ici les NO des mélanges sont moins bons que les NO théo-  
10 riques calculés dans l'exemple 1. D'ailleurs, ici, il conviendrait d'hydrogèner l'essence "polymérisat" afin d'en améliorer les qualités.

EXEMPLE 2 B (comparatif) : On traite la charge de l'exemple 2 en n'utilisant pas la zone 6 d'hydro-isomérisation. Autrement dit, la charge passe directement de la zone 4 de polymérisation dans la zone de fractionnement  
15 9.

Les autres conditions opératoires restent inchangées. On donne ci-dessous le bilan du procédé par rapport à la totalité de la charge de la conduite 1. On donne entre parenthèses les résultats de l'exemple 1 :

- Alkylat : 76,1 (76,2)  
20 - Polymérisat : 15,5 (15,6)

Les essences obtenues, utilisables comme carburants pour automobiles, possèdent les NO suivants indiqués dans le tableau VII (entre parenthèses, les NO obtenus dans l'exemple 2) :

TABLEAU VII

	RON	RON éthylié (0,5% Pb)	MON	MON éthylié (0,5% Pb)
Alkylat	94 (95)	108 (109)	91,5(92)	106,5(107)
5 Essence "polymérisat"	101 (101)	104,5(104,5)	84 (84)	87 (87)
Mélange de l'alkylat et de l'essence "po- lymérisat".	95,5(96,6)	107,5(108,8)	90,4(91,1)	102,5(104)

10 Ici les NO des mélanges sont moins bons que les NO théoriques calculés dans l'exemple 2. D'ailleurs, il conviendrait ici, d'hydrogéner l'essence "polymérisat" afin d'en améliorer les qualités.

RE V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de valorisation d'une coupe oléfinique renfermant essentiellement des hydrocarbures à 4 atomes de carbone par molécule, provenant d'une unité de craquage ou d'une unité de craquage à la vapeur, et débarrassée d'au moins la majeure partie du butadiène qu'elle pouvait contenir,  
5 le procédé étant caractérisé en ce que :

(a) la coupe oléfinique est d'abord envoyée dans une zone de séchage,

(b) l'effluent soutiré de la zone de séchage est envoyé dans une zone de polymérisation catalytique en présence d'un catalyseur choisi  
10 dans le groupe constitué par les alumines fluorées, les alumines bores et les silice-alumines, de façon d'une part, à convertir au moins 95% de l'isobutène que contient ladite coupe oléfinique, en majeure partie en dimères et trimères de l'isobutène, et d'autre part, de façon à ce que les conversions globales des butènes normaux que contient ladite coupe  
15 oléfinique de départ restent inférieures ou égales à 3% en poids, le butane et l'isobutane que renferme ladite coupe oléfinique n'étant sensiblement pas convertis,

(c) la totalité de l'effluent de la zone de polymérisation est envoyée, sans subir un fractionnement intermédiaire, dans une zone d'hydro-  
20 isomérisation où l'effluent de polymérisation est traité en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'isomérisation qui renferme au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, déposé sur un support, dans des conditions telles que 90% au moins du butène-1 dudit effluent de polymérisation sont isomérisés en butènes-2, les pour-  
25 centages des autres constituants dudit effluent restant sensiblement inchangés et de façon à ce que, à l'issue de la réaction d'isomérisation, les butènes normaux que renferme l'effluent d'hydro-isomérisation soient constitués d'au moins 92% poids de butènes-2 et de moins de 8% de butène-1,

(d) l'effluent de la zone d'isomérisation est envoyé dans une zone  
30 de fractionnement pour recueillir notamment, d'une part une fraction renfermant, en majeure partie, des dimères et des trimères de l'isobutène et d'autre part une fraction renfermant en majeure partie de l'isobutane, du butane et des butènes, laquelle fraction est envoyée dans une zone d'alkylation, l'effluent d'alkylation étant envoyé dans une zone de fraction-  
35 nement, pour y obtenir ( $\alpha$ ) une fraction riche en hydrocarbures saturés à

4 atomes de carbone, par molécule, et ( $\beta$ ) un alkylat.

2.- Procédé selon la revendication 1 dans lequel en outre, dans une étape (e), l'alkylat d'une part, et la fraction renfermant le mélange de dimères et de trimères de l'isobutène d'autre part, sont recueillis ensemble  
5 à titre d'essence.

3.- Procédé selon la revendication 2 dans lequel la coupe  $C_4$  oléfinique est séchée, lors de l'étape (a) sur un tamis moléculaire.

4.- Procédé selon la revendication 2 dans lequel le catalyseur utilisé dans la zone d'hydro-isomérisation possède une chaleur de neutralisation,  
10 par adsorption d'ammoniac, inférieure à 41,85 joules par gramme à 320°C sous 40 kPa.

5.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel le support du catalyseur de la zone d'hydro-isomérisation est l'alumine, et dans lequel le métal du groupe VIII dudit catalyseur est choisi dans le groupe constitué  
15 parmi le cobalt, le nickel et le palladium.

6.- Procédé selon la revendication 5 dans lequel le métal est le palladium.

7.- Procédé selon la revendication 5 dans lequel la réaction de polymérisation est effectuée entre 30 et 400°C sous une pression d'environ 0,1 à  
15 20 MPa, avec un débit d'hydrocarbures liquides d'environ 0,05 à 5 volume de catalyseur et par heure et dans lequel la réaction d'hydro-isomérisation est effectuée entre 0 et 250°C sous une pression d'environ 0,1 à 20 MPa, avec un débit d'hydrocarbures liquides, d'environ 0,2 à 20 volumes d'hydrocarbure par volume de catalyseur et par heure.

20 8.- Procédé selon la revendication 7 dans lequel la réaction de polymérisation est effectuée entre 100 et 140°C, sous une pression de 3 à 5 MPa et dans lequel la réaction d'hydroisomérisation est effectuée entre 100 et 140°C, sous une pression de 3 à 5 MPa.

9.- Procédé selon la revendication 8 dans lequel au cours de l'étape (b),  
25 96% au moins de l'isobutène est converti en majeure partie en dimères et

trimères de l'isobutène, les conversions globales des butènes normaux que contient ladite coupe oléfinique de départ restant, au cours de ladite étape (b), inférieures à 2% et procédé dans lequel, en outre, dans l'effluent de la zone d'isomérisation, les butènes normaux qui renferme cet  
5 effluent sont constitués d'au moins 93% de butènes-2 et de moins de 7% de butène-1.

10.- Procédé selon la revendication 9 dans lequel les températures et les pressions sont sensiblement les mêmes pour les réactions de polymérisation et d'hydroisomérisation.

PL\_unique

