

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 458 524**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 14925**

(54) Procédé d'hydrogénéation sélective d'une fraction d'hydrocarbures renfermant 2 ou 3 atomes de carbone par molécule.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 7/167, 11/02.

(22) Date de dépôt ..... 8 juin 1979, à 9 h.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Cosyns, Daniel Durand et Gérard Léger.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénéation sélective des impuretés d'une coupe éthylène et/ou propylène.

Les procédés de conversion d'hydrocarbures à haute température tels que par exemple, le steam-cracking, produisent des hydrocarbures insaturés tels que par exemple, l'éthylène, le propylène, le butadiène, les butènes, ainsi que des hydrocarbures bouillant dans la gamme des essences ; les hydrocarbures gazeux mono-oléfiniques à deux ou trois atomes de carbone obtenus par ce procédé, contiennent également une certaine quantité d'hydrocarbures à plus grand degré d'insaturation. La teneur en ces hydrocarbures varie en fonction de la sévérité du traitement de conversion mais est toujours trop faible pour que l'on envisage de les séparer et de les utiliser comme tels pour la pétrochimie. Cependant leur présence à côté des hydrocarbures mono-oléfiniques rend difficile, voire impossible, l'utilisation de ces derniers pour la pétrochimie. C'est le cas pour la coupe éthylène ou la coupe propylène dont on doit éliminer aussi complètement que possible respectivement l'acétylène ou le propyne et le propadiène.

Pour obtenir du propylène pur, les procédés connus visent à hydrogénier aussi sélectivement que possible le propyne et le propadiène de la coupe C<sub>3</sub>. Une charge typique provenant du steam-cracking renferme en poids 2 à 5 % de propane, 90 à 95 % de propylène, 2 à 3 % de propyne et 1 à 2 % de propadiène.

La pureté du propylène demandée pour les usages pétrochimiques ultérieurs correspond habituellement à moins de 10 ppm de la somme propyne + propadiène. De plus, on désire que le rendement en propylène soit au moins égal à 100 % et plus généralement supérieur à cette valeur dans la mesure où propyne et propadiène s'hydrogénent sélectivement en propylène.

Un catalyseur d'hydrogénéation sélective doit avoir deux qualités essentielles : une grande sélectivité de manière à hydrogénier sélectivement les impuretés acétyléniques, alléniques et dioléfiniques tout en évitant les réactions parasites d'hydrogénéation des mono-oléfines et de polymérisation qui provoquent non seulement une diminution de rendement mais encore provoquent une désactivation du catalyseur.

Les catalyseurs les plus généralement utilisés jusqu'à présent sont constitués par du palladium déposé sur un support d'alumine ou de silice.

5      Avec ces catalyseurs conventionnels, on obtient en général des teneurs en oligomère de 0,3 à 1 % en poids dans le produit sortant de l'hydrogénéation. La présente invention propose l'utilisation de catalyseurs qui ne présentent pas ces inconvénients, la teneur en oligomères formés restant le plus souvent inférieure à 0,2 % en poids dans le produit.

10     Un premier cas particulier d'application du procédé est celui de l'hydrogénéation d'une coupe  $C_2$  renfermant en volume par exemple, 60 à 98 % d'éthylène, 0,2 à 5 % d'acétylène et 0 à 35 % d'éthane.

15     Un autre cas particulier d'application du procédé est celui de l'hydrogénéation de coupes  $C_3$  qui renferment en volume au moins 80 % en poids de propylène, 1 à 5 % en poids de propyne, 0,5 à 5 % en poids de propadiène et 0 à 15 % en poids de propane.

20     Le procédé de l'invention comprend l'hydrogénéation de la coupe à traiter au contact d'un catalyseur de palladium sur alumine, la taille moyenne des cristallites de palladium étant d'au moins 50 Angströms. Cette taille peut être mesurée, par exemple, par microscopie électronique. Un catalyseur répondant à cette définition peut être préparé par incorporation d'un composé de palladium à de l'alumine, à raison de 0,1 à 5 % en poids de palladium par rapport à l'alumine, suivie d'une activation par chauffage à une température de 600 à 1100°C, de préférence de 700 à 950°C, le dit chauffage pouvant avoir lieu en atmosphère neutre, par exemple dans l'azote, réductrice, par exemple dans l'hydrogène, oxydante, par exemple un gaz contenant de l'oxygène libre. On préfère toutefois une atmosphère oxydante car elle permet une formation particulièrement rapide des cristallites de palladium. On peut opérer sous une pression quelconque, par exemple sous la pression normale. On peut terminer, si nécessaire, par un traitement de réduction, par exemple au moyen d'hydrogène, selon une technique connue ; la température de réduction est de préférence comprise entre 0 et 200°C.

25     La méthode d'incorporation du composé du palladium peut être quelconque, par exemple mélange à sec ou en présence d'eau, ou imprégnation au moyen d'une solution d'un composé du palladium. Le composé de palladium peut être l'un quelconque des composés de palladium connus et/ou proposés pour un usage analogue, par exemple le nitrate de palladium, le chlorure de palladium ou l'acétylacétonate de palladium. Dans certains cas, d'autres métaux ayant un effet cocatalytique peuvent être ajoutés.

Pour l'invention on préfère utiliser des supports d'alumine de faible acidité, d'une surface spécifique inférieure à 100 m<sup>2</sup>/g.

L'emploi de températures d'activation plus basses que celles choisies selon l'invention conduit à des catalyseurs dont la taille moyenne 5 des cristallites est au-dessous de 45 Å ; ces catalyseurs entraînent une formation d'oligomères trop élevée.

L'hydrogénéation sélective peut être conduite à une température de 0 à 160°C environ. On peut opérer en phase gazeuse ou en phase liquide. Dans ce dernier cas, applicable en particulier à une coupe C<sub>3</sub>, la pression doit être 10 suffisante pour maintenir une phase liquide et l'on opère de préférence à 0-80°C sous 10 à 40 bars, à un débit liquide de 2 à 50, de préférence 10 à 30, volumes 10 par volume de catalyseur et par heure. En phase gazeuse, le débit de coupe C<sub>2</sub> et/ou C<sub>3</sub> (VVH gaz) est, par exemple, de 500 à 20.000 volumes par volume de catalyseur et par heure et la pression, par exemple, de 5 à 30 bars.

15 Le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures insaturés à hydrogénier (acétyléniques + éventuellement dioléfiniques) est généralement de 1 : 1 à 5 : 1, de préférence de 1 : 1 à 2 : 1.

A titre de variante de ce procédé, on peut opérer dans au moins deux zones catalytiques successives. Le catalyseur de la première zone est le 20 catalyseur à cristallites de palladium de taille moyenne au moins égale à 50 Å, décrit ci-dessus ; le catalyseur d'au moins la zone terminale est un catalyseur classique de palladium sur alumine dont les cristallites ont une taille moyenne au maximum égale à 45 Å.

On utilise avantageusement, dans ce cas, 5 à 70 %, de préférence 25 20 à 60 % en volume du catalyseur à gros cristallites (50 Angströms ou au-dessus) et le complément de catalyseur classique. Il est avantageux de convertir de 50 à 90 % des hydrocarbures acétyléniques et dioléfiniques au contact du premier catalyseur, et de terminer la conversion au contact du second catalyseur, par exemple, jusqu'à un degré de conversion de 92 % ou davantage.

30 Le catalyseur classique à petits cristallites est obtenu de la même manière que le catalyseur à gros cristallites, si ce n'est que la calcination est conduite au-dessous de 600°C, par exemple à 300-550°C.

L'hydrogène utilisé dans l'invention peut être pur ou dilué par

des gaz inertes, par exemple le méthane.

EXEMPLE 1 (comparatif).

On prépare un catalyseur en imprégnant, par une solution nitrique de nitrate de palladium, un support d'alumine, en billes de 2 mm de diamètre, 5 d'une surface spécifique égale à  $57 \text{ m}^2/\text{g}$  et d'un volume poreux total égal à  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ , de manière à obtenir sur le catalyseur fini, une teneur de 0,3 % en poids de palladium. Après imprégnation, le catalyseur est séché à  $120^\circ\text{C}$  à l'étuve puis calciné à  $450^\circ\text{C}$  pendant deux heures dans un courant d'air.

Un échantillon du catalyseur est réduit par passage d'hydrogène 10 à  $100^\circ\text{C}$  pendant deux heures ; il est ensuite examiné par microscopie électronique. On trouve une grosseur moyenne des cristallites de palladium de  $35 \text{ \AA}$ . Le catalyseur est chargé dans un réacteur tubulaire et réduit *in situ* par passage d'hydrogène à  $100^\circ\text{C}$  pendant deux heures.

On opère dans les conditions opératoires suivantes :

15 - vitesse spatiale (VVH liquide) = 20  
 - pression = 20 bars  
 - température =  $20^\circ\text{C}$   
 -  $\text{H}_2/\text{Propyne} + \text{Propadiène} = 1,2 \text{ mole/mole.}$

Les analyses de la charge et du produit obtenu sont rassemblées 20 dans le tableau suivant :

<u>Composé</u>	<u>Charge % poids</u>	<u>Produit % poids</u>
Propane	4,0	6,0
Propylène	91,5	93,4
Propyne	2,7	indéetectable
25 Propadiène	1,8	environ 5 ppm
Oligomères	-	0,6
Total	100	100

On constate que le catalyseur est actif et sélectif puisque d'une part on atteint aisément la spécification de teneur résiduelle demandée en propyne et propadiène et que d'autre part, le rendement en propylène est de 93,4/91,5 soit 102 %. Cependant la teneur en oligomères formés atteint 0,6 %

5 en poids.

EXEMPLE 2 (selon l'invention).

On prépare comme dans l'exemple 1, un catalyseur contenant, lorsqu'il est fini, 0,3 % en poids de palladium. Le catalyseur est séché comme dans l'exemple 1 mais est calciné dans des conditions de température différentes, à 10 savoir 900°C pendant 2 heures.

Un échantillon de catalyseur est examiné par microscopie électronique ; on trouve après réduction sous courant d'hydrogène à 100°C pendant 2 heures, un diamètre moyen de cristallite de 80 Å. Le catalyseur est chargé dans un réacteur et réduit comme dans l'exemple 1.

15 Le produit obtenu a la composition suivante :

		<u>% poids</u>
	- propane	6,2
	- propylène	93,65
	- propyne	indétectable
20	- propadiène	8 ppm
	- oligomères	0,15
	- Total	100

On observe qu'avec le catalyseur de l'invention, la teneur en oligomères formés a été très fortement diminuée tandis que l'activité et la sélectivité restent excellentes. Le rendement en propylène est de 93,65/91,5 soit 102,3 % c'est-à-dire légèrement supérieur à celui du catalyseur conventionnel. La teneur en propadiène est légèrement supérieure, mais reste largement au-dessous des exigences habituelles.

EXEMPLE 3. (comparatif).

5 Dans cet exemple, on prépare un catalyseur en imprégnant le même support d'alumine que celui de l'exemple 1; cependant la teneur de la solution d'imprégnation en nitrate de palladium est diminuée de manière à introduire 0,045% en poids de Pd au lieu de 0,3 %. Après l'imprégnation, le catalyseur est séché puis calciné à 400°C comme dans l'exemple 1. Un échantillon de ce catalyseur est réduit par passage d'H<sub>2</sub> à 100°C pendant 2 heures ; il est ensuite examiné par microscopie électronique et l'on trouve une grosseur moyenne des cristallites de palladium de 30 Å. Le catalyseur est ensuite chargé en lit fixe dans un réacteur tubulaire et réduit *in situ* par passage d'H<sub>2</sub> à 100°C pendant 2 heures.

10 On traite alors une charge gazeuse de coupe C<sub>2</sub> de steam-cracking ayant la composition suivante :

	- acétylène	: 1 % vol.
	- éthylène	: 80 % vol.
15	- éthane	: 19 % vol.

20 On opère dans les conditions opératoires suivantes :

	- pression totale : 25 bars
	- VWH gaz : 2500 h <sup>-1</sup>
	- température initiale : 80°C
20	- rapport molaire H <sub>2</sub> /acétylène : 2,3

25 En outre l'hydrogène ajouté contient une certaine teneur en monoxyde de carbone telle que le mélange gazeux total (coupe C<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) renferme 80 ppm en mole de CO, destiné à accroître encore la sélectivité. Le produit gazeux obtenu au bout de 100 heures environ a la composition suivante :

	- éthylène	: 79,7 % vol.
	- acétylène	: < 2 ppm vol.
25	- éthane	: 20,3 % vol.

30 Cependant après refroidissement, une phase liquide est condensée, elle correspond à des oligomères contenant des hydrocarbures à 4 atomes de carbone jusqu'à 20 atomes de carbone. La composition approchée de cette coupe est la suivante :

	- C <sub>4</sub> : 70 %
	- C <sub>6</sub> : 20 %

- C<sub>8</sub> : 5 %

- C<sub>10+</sub> : 5 %

La quantité totale de cette phase liquide correspond à 2000 ppm rapport au poids total de gaz traité. Une partie de la fraction C<sub>10+</sub> pores du catalyseur et l'encrasse petit à petit de telle sorte qu'il maintenir la performance, ( $\leq$  2 ppm d'acétylène) augmenter progressivement température jusqu'à environ 150°C, que l'on atteint au bout de 2 mois. A ce moment, même en augmentant la température au-delà de spécification du produit n'est plus atteinte et il faut alors régénérer le catalyseur.

(selon l'invention).

Un catalyseur est préparé comme dans l'exemple 3, pour le rapport 1/1 en palladium (0,045 % poids), mais la phase de calcination est à 900°C comme dans l'exemple 2 selon l'invention. Un échantillon de catalyseur est réduit par passage d'hydrogène à 100°C pendant 2 heures ; il est examiné par microscopie électronique et l'on trouve une grosseur cristallite de 85 Å.

Le catalyseur est ensuite testé dans les conditions et sur la même pour l'exemple 3. Le produit obtenu au bout d'une centaine de minutes a la composition suivante :

- éthylène	: 79,6
- acétylène	: $\leq$ 2 ppm
- éthane	: 20,4

La quantité d'oligomères recueillie en phase liquide correspond à 2000 ppm poids par rapport à la coupe gazeuse.

Au bout de 2 mois de fonctionnement, la spécification requise du catalyseur n'est pas encore entièrement atteinte. La température de fin de cycle de 150°C n'est pas atteinte qu'au bout de 6 mois. Ceci démontre le net avantage du catalyseur sur l'invention.

REVENDICATIONS

1) Procédé d'hydrogénéation sélective d'une fraction d'hydrocarbures  $C_2$  et/ou  $C_3$  renfermant à la fois au moins un hydrocarbure mono-oléfinique et au moins

5 un hydrocarbure acétylénique, dans lequel la dite fraction et de l'hydrogène passent au contact d'un catalyseur de palladium sur alumine, caractérisé en ce que la taille moyenne des cristallites du palladium dans le dit catalyseur est d'au moins 50 Angströms.

10 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction d'hydrocarbures est une fraction  $C_3$  qui renferme au moins 80 % en poids de propylène, 1 à 5 % de propyne et 0,5 à 5 % de propadiène.

15 3) Procédé selon 1'une des revendications 1 et 2, dans lequel le catalyseur résulte du mélange d'alumine avec au moins un composé de palladium avec chauffage subséquent à une température de 650 à 1100°C.

4) Procédé selon la revendication 3, dans lequel le chauffage est effectué à 16 750-950°C.

5) Procédé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel le chauffage est effectué en atmosphère contenant de l'oxygène libre.

20 6) Procédé selon 1'une des revendications 3 à 5 dans lequel le chauffage est suivi d'un traitement de réduction par l'hydrogène.

7) Procédé selon 1'une des revendications 1 à 5, dans lequel on effectue une partie de la conversion par passage sur le dit catalyseur à cristallites de palladium de taille moyenne d'au moins 50 Angströms, et on poursuit la conversion par passage sur un catalyseur à cristallites de palladium sur alumine de taille moyenne des dits cristallites au plus égale à 45 Angströms.

25 8) Procédé selon la revendication 7, dans lequel 5 à 70 % du volume total des deux catalyseurs correspond au catalyseur à taille moyenne des cristallites d'au moins 50 Angströms, le complément consistant en le dit catalyseur à taille moyenne des cristallites au plus égale à 45 Angströms.

9) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction d'hydrocarbures est une fraction C<sub>2</sub> renfermant 60 à 98 % d'éthylène, 0,2 à 5 % d'acétylène et 0 à 35 % d'éthane.