

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.12.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.06.01 Bulletin 01/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : COMMEREUC DOMINIQUE et TRA-
VERS CHRISTINE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 PROCÉDE DE PRODUCTION SELECTIVE DE PROPYLENE A PARTIR DE COUPES D'HYDROCARBURES A
QUATRE ATOMES DE CARBONE.

⑤7 Pour la production sélective de propylène à partir
d'une coupe C4 oléfinique, on met en oeuvre un procédé qui
comprend successivement:

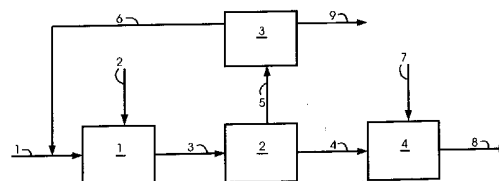
1) l'hydrogénation sélective du butadiène avec isomérisa-
tion du butène-1 en butène-2;

2) la séparation par distillation d'un mélange riche en
isobutène et butène-1 en tête et d'une coupe riche en buté-
ne-2 en pied;

3) l'isomérisation squelettale de l'isobutène en n-butè-
nes sur la fraction de tête, avec recyclage à l'étape 1; et

4) la métathèse de la coupe riche en butène-2 avec de
l'éthylène.

L'avantage de ce procédé est de produire de façon très
sélective du propylène de qualité polymérisation à partir de
l'ensemble des composés oléfiniques d'une coupe C₄, y
compris l'isobutène.



L'invention concerne un procédé de production sélective de propylène de qualité polymérisation à partir d'une coupe C₄ oléfinique.

Le vapocraquage de charges constituées par des coupes paraffiniques légères fournit l'éthylène et le propylène nécessaires à la pétrochimie. Il fournit également un certain nombre d'autres produits plus lourds, et en particulier une coupe d'hydrocarbures en C₄ qui contient principalement du butadiène-1,3, de l'isobutène, des n-butènes et des butanes, accompagnés de traces d'hydrocarbures acétyléniques.

Le craquage catalytique de charges d'hydrocarbures lourds fournit, à côté des fractions essence et gazole qui sont les produits principaux, des produits plus légers, parmi lesquels une coupe d'hydrocarbures en C₄ qui contient principalement de l'isobutane, de l'isobutène, des n-butènes et des butanes, accompagnés de faibles quantités de butadiène-1,3 et d'hydrocarbures acétyléniques.

Jusqu'à récemment, seuls le butadiène-1,3 et l'isobutène trouvaient un usage dans l'industrie des polymères, en particulier dans l'industrie des pneumatiques. L'augmentation de la longévité des pneumatiques et une relative stagnation de la demande font qu'il existe maintenant des surplus de butadiène qui ne sont pas, ou mal, utilisés. L'isobutène était jusqu'à présent utilisé par exemple pour la synthèse d'éthers à usage d'additifs dans les carburants automobiles ou comme monomère dans la synthèse de polyisobutène. Cependant ces usages peuvent arriver à saturation et laisser l'isobutène sans utilisation.

La présente invention propose un procédé de traitement d'une coupe d'hydrocarbures en C₄ contenant principalement de l'isobutène, des n-butènes, des butanes, et du butadiène-1,3 en quantité variable, qui inclut l'isomérisation squelettale de l'isobutène en n-butènes, et qui permet de transformer l'ensemble des composés insaturés en C₄ en propylène utilisable par exemple pour la polymérisation.

Les coupes traitées dans le procédé selon l'invention correspondent aux coupes C₄ de procédés de conversion. Elles peuvent par exemple correspondre à la coupe C₄ brute de vapocraquage, à la coupe C₄ de vapocraquage après extraction du butadiène communément appelée raffinat-1, ou à la coupe C₄ de craquage catalytique.

Les proportions relatives d'éthylène et de propylène produits dans une opération de vapocraquage peuvent être modulées dans une certaine mesure en changeant la nature de la charge et en modifiant les conditions opératoires (la sévérité) du craquage. Cependant, le mode de fonctionnement orienté vers une proportion plus grande de propylène entraîne inévitablement une baisse du rendement en éthylène et une production plus importante de coupe C₄ et de fraction essence.

Un autre but de la présente invention est ainsi d'augmenter la production de propylène tout en maintenant un haut rendement en éthylène grâce au traitement de la coupe d'hydrocarbures en C₄ et donc sans que l'on soit obligé de baisser la sévérité du vapocraqueur.

Le procédé objet de l'invention est plus précisément un procédé de conversion d'une coupe C₄ oléfinique en propylène, ladite coupe contenant notamment des dioléfinés (principalement du butadiène-1,3), du butène-1, du butène-2, de l'isobutène, des butanes et des impuretés acétyléniques, ledit procédé comprenant les étapes suivantes se déroulant successivement :

- 1) l'hydrogénation sélective des dioléfinés et des impuretés acétyléniques avec isomérisation du butène-1 en butènes-2, en présence d'un catalyseur, menée de façon à obtenir un effluent contenant majoritairement des butènes-2 et de l'isobutène, et ne contenant pratiquement pas de dioléfinés, ni de composés acétyléniques ;
- 2) la séparation, par distillation, d'une coupe de tête contenant majoritairement l'isobutène et le butène-1 non converti dans la première étape, et d'une coupe de pied contenant essentiellement les butènes-2 et les butanes ;
- 3) l'isomérisation squelettale de l'isobutène en n-butènes sur la fraction de tête, et avec recyclage de l'effluent à l'étape 1 ; et
- 4) la métathèse de la coupe butènes-2 issue de l'étape 2 avec de l'éthylène, en présence d'un catalyseur, réalisée de façon à obtenir un effluent contenant du propylène, la métathèse étant en général suivie d'une séparation du propylène.

L'isomérisation du butène-1 en butènes-2 telle que réalisée dans l'étape 1 peut aussi en partie être réalisée en association avec la distillation (étape 2) par mise en œuvre d'un catalyseur d'isomérisation tel que décrit pour l'étape 1 selon les enseignements du français FR-B-2 755 130, au nom de la demanderesse.

On décrit ci-après plus en détail les conditions particulières des différentes étapes du procédé selon l'invention, réalisé à partir d'une coupe d'hydrocarbures en C₄ contenant principalement de l'isobutène, des n-butènes, des butanes, ainsi que du butadiène en quantité variable, ladite coupe C₄ étant soumise à ces étapes pour produire essentiellement du propylène.

L'objet principal de la première étape est de transformer le butadiène et les n-butènes en butènes-2. En effet, les butènes-2 sont la source du propylène qui est produit dans l'étape 4 de métathèse en présence d'éthylène. Il est donc souhaitable de maximiser le rendement en butènes-2, c'est-à-dire de se rapprocher autant que possible de la proportion autorisée par la thermodynamique. Le deuxième objet de cette étape est d'éliminer les traces d'hydrocarbures acétyléniques toujours présentes dans ces coupes et qui sont des poisons ou des polluants pour les étapes ultérieures.

Dans cette première étape, on réalise donc simultanément les réactions suivantes, en présence d'hydrogène :

- l'hydrogénation sélective du butadiène en un mélange de n-butènes ;
- l'isomérisation du butène-1 en butènes-2, de manière à obtenir une répartition proche de l'équilibre thermodynamique ; et
- l'hydrogénation sélective des traces d'hydrocarbures acétyléniques en butènes.

Ces réactions peuvent être réalisées au moyen de divers catalyseurs spécifiques comprenant un ou plusieurs métaux, par exemple du groupe 10 de la classification périodique (Ni, Pd ou Pt), déposés sur un support. On met en œuvre de préférence un catalyseur qui comprend au moins un composé de palladium fixé sur un support minéral réfractaire, par exemple sur une alumine. La teneur en palladium sur le support peut être de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,05 à 1 % en poids. Divers modes de pré-traitement connus de l'homme du métier peuvent éventuellement être appliqués à ces catalyseurs pour en améliorer la sélectivité dans l'hydrogénation du butadiène en butènes aux dépens de l'hydrogénation totale en butane, qu'il faut éviter. De préférence, le catalyseur contient de 0,05 à 10 % en poids de soufre. De façon avantageuse, on utilise un catalyseur comprenant du palladium déposé sur de l'alumine, et du soufre.

Le catalyseur peut avantageusement être mis en œuvre selon le procédé décrit dans le brevet FR-B-2 708 596. Selon ce procédé, le catalyseur est traité, avant son chargement dans le réacteur d'hydrogénation, par au moins un

composé soufré dilué dans un solvant, puis le catalyseur obtenu contenant 0,05 à 10 % en poids de soufre est chargé dans le réacteur et activé sous atmosphère neutre ou réductrice à une température de 20 à 300 °C, une pression de 0,1 à 5 MPa et une VVH de 50 à 600 h⁻¹, et la charge est mise au contact dudit catalyseur activé.

La mise en œuvre du catalyseur, de préférence au palladium, n'est pas critique, mais on préfère généralement utiliser au moins un réacteur à flux descendant à travers un lit fixe de catalyseur. Lorsque la proportion de butadiène dans la coupe est importante, ce qui est le cas par exemple d'une coupe de vapocraquage lorsqu'on ne souhaite pas en extraire le butadiène pour des usages spécifiques, il peut être avantageux d'effectuer la transformation dans deux réacteurs en série afin de mieux contrôler la sélectivité de l'hydrogénation. Le second réacteur peut être à flux ascendant et avoir un rôle de finition.

Dans certains cas, il peut être judicieux de diluer la charge à traiter par ladite coupe C₄ dans laquelle le butadiène est partiellement ou totalement hydrogéné.

La quantité d'hydrogène nécessaire à l'ensemble des réactions réalisées dans cette étape est ajustée en fonction de la composition de la coupe pour avoir avantageusement seulement un léger excès d'hydrogène par rapport à la stœchiométrie.

Les conditions opératoires sont choisies de telle façon que les réactifs et les produits soient en phase liquide, et qu'elles favorisent la formation des butènes-2. Il peut cependant être avantageux de choisir un mode de fonctionnement tel que les produits soient partiellement vaporisés à la sortie du réacteur, ce qui facilite le contrôle thermique de la réaction. La température peut varier de 0 à 200 °C, de préférence de 0 à 150 °C ou mieux de 0 à 70 °C. La pression peut être ajustée à une valeur de 0,1 à 5 MPa, de préférence de 0,5 à 4 MPa et avantageusement de 0,5 à 3 MPa, de telle façon que les réactifs, au moins en partie, soient en phase liquide. La vitesse spatiale peut être de 0,5 à 20 h⁻¹ et de préférence de 1 à 10 h⁻¹, avec un rapport molaire H₂ / dioléfines de 0,5 à 5 et de préférence de 1 à 3.

Le ou les réacteurs d'hydro-isomérisation peuvent avantageusement être suivis d'une colonne de stabilisation qui élimine les traces d'hydrocarbures gazeux éventuellement présents dans l'hydrogène de charge.

L'objet de la deuxième étape est de séparer par distillation la coupe C4 issue de l'étape précédente, pour obtenir d'une part une fraction contenant l'isobutène, l'isobutane et la majorité du butène-1, d'autre part une fraction contenant une faible quantité de butène-1, les butènes-2 et le n-butane.

5 L'isobutène ainsi concentré est conduit à l'étape 3 d'isomérisation squelettale. La fraction butènes-2 est dirigée vers l'étape de métathèse.

Afin de réduire le plus possible la concentration en butène-1 dans l'effluent de la tête de colonne, il est possible de mettre en œuvre une colonne de distillation réactive comportant, intérieurement à la colonne ou extérieurement,
10 une ou plusieurs charges du catalyseur mis en œuvre comme décrit pour l'étape 1. La colonne de distillation réactive employée peut alors être de n'importe quel type. Dans une disposition préférée, au moins une zone contenant le catalyseur est aménagée. La disposition mécanique du catalyseur dans la ou les zones catalytiques doit être telle qu'elle gêne le moins possible les flux de vapeur et de
15 liquide entre les deux zones de séparation qui l'encadrent. Le catalyseur peut par exemple être disposé en couche mince sur des plateaux perforés ou sur des grilles, ou dans des sachets suspendus ou posés sur des supports assurant leur tenue mécanique, ou de toute autre façon connue de l'homme du métier. D'autre part, le catalyseur peut être disposé dans la colonne de manière à n'être traversé
20 que par un flux ascendant de phase liquide. Il peut également être disposé sous forme de garnissage catalytique, suivant les différents modes de mise en œuvre connus. Les zones de séparation qui encadrent les zones catalytiques peuvent comporter des plateaux ou du garnissage. Une des mises en œuvre de la colonne peut par exemple correspondre à celle décrite dans le brevet français
25 FR-B-2 755 130 au nom de la demanderesse.

La fraction de tête de distillation, riche en isobutène, est soumise dans l'étape 3 à une isomérisation squelettale destinée à transformer l'isobutène en n-butènes, qui pourront être renvoyés à l'entrée de la zone 1. On pourra purger l'isobutane éventuellement présent.

30 Cette réaction d'isomérisation squelettale peut être réalisée grâce à des catalyseurs à base d'alumine ou plus particulièrement d'alumines activées ou traitées à la vapeur (brevet US-A-3 558 733) ou comprenant des composés comme ceux du titane (brevet US-A-5 321 195 de la demanderesse) et/ou du bore (brevet US-A-5 659 104 de la demanderesse) qu'il s'agisse d'alumines éta
35 ou gamma, d'alumines halogénées (brevet US-A-2 417 647) ou de bauxite. Des

zéolithes ou tamis moléculaires possédant un réseau microporeux mono-dimensionnel (documents de brevet EP-A-523 838, EP-A-501 577 et EP-A-740 957 de la demanderesse) peuvent également constituer des phases actives de catalyseurs d'isomérisation squelettale. Les catalyseurs à base d'alumine sont
5 généralement mis en œuvre en présence d'eau à des températures allant de 200 °C à 700 °C, à une pression de 0,1 à 2 MPa, à une vitesse spatiale de 0,1 à 20 h⁻¹ et avec un rapport molaire eau injectée sur hydrocarbure de 0,1 à 10. Les catalyseurs zéolithiques sont mis en œuvre en l'absence d'eau, à une température de 200 °C à 500 °C, sous une pression de 0,1 à 2 MPa et à une vitesse
10 spatiale de 0,1 à 20 h⁻¹.

L'isomérisation squelettale de l'isobutène en n-butènes est réalisée de préférence au moyen d'un catalyseur comprenant de l'alumine et du titane à une température de 300 °C à 570 °C, une pression de 0,1 à 1 MPa, à une vitesse spatiale de 0,1 à 10 h⁻¹, et en présence d'injection d'eau, le rapport molaire eau
15 injectée / hydrocarbures oléfiniques étant de 0,1 à 10.

On utilisera de préférence dans l'invention un catalyseur contenant de l'alumine et de 0,03 à 0,6 % en poids de titane et pouvant renfermer également de 0,05 à 5 % en poids d'un oxyde d'un élément du groupe IIIA, cet élément étant
20 avantageusement le bore. Avant d'être mis au contact des hydrocarbures de la charge, ce catalyseur aura avantageusement subi un traitement à la vapeur d'eau, à une température de 120 à 700 °C sous une pression partielle de vapeur d'eau supérieure à 0,05 MPa, pendant une durée de 0,5 à 120 heures.

La fraction du fond de zone de distillation, riche en butènes-2, contient de préférence au plus 1 % en poids de butène-1, avantageusement au plus 0,5 % en
25 poids, et au plus 1 % en poids d'isobutène. La fraction butènes-2 issue de l'étape 2 ne contient pas de polluant extérieur et peut donc être envoyée directement dans la quatrième étape du procédé. Dans cette dernière étape, les butènes-2 sont mis en réaction avec de l'éthylène, pour donner du propylène par métathèse. En raison de la faible quantité de butène-1 dans la charge, la
30 formation de sous-produits est très limitée.

La réaction de métathèse de l'éthylène avec les butènes-2 peut être catalysée par des oxydes métalliques variés déposés sur des supports, par exemple par des oxydes de molybdène, de tungstène ou de rhénium. On utilise
de préférence un catalyseur comprenant au moins un oxyde de rhénium déposé
35 sur un support comprenant un oxyde réfractaire contenant lui-même au moins de

l'alumine, et qui présente un caractère acide, comme par exemple l'alumine elle-même, les silice-alumines ou les zéolithes.

On peut citer à titre d'exemples préférés les catalyseurs comprenant de l'heptoxyde de rhénium déposé sur une alumine gamma, tels que ceux décrits dans le brevet US-A-4 795 734. La teneur en rhénium (exprimée en rhénium métallique) peut être de 0,01 à 20 %, de préférence de 1 à 15 % en poids. Les catalyseurs sont soumis par exemple à une activation thermique finale à une température de 400 à 1000 °C pendant une durée de 10 minutes à 5 heures sous une atmosphère non réductrice.

Les catalyseurs comprenant de l'heptoxyde de rhénium déposé sur une alumine peuvent aussi être modifiés par l'adjonction d'un oxyde d'un autre métal. De tels catalyseurs modifiés comprennent par exemple du rhénium à l'état d'oxyde, à raison de 0,01 à 20 % en poids exprimé en rhénium métallique, déposé sur un support contenant au moins 75 % en poids d'alumine et de 0,01 à 30 % en poids d'au moins un oxyde d'un métal choisi dans le groupe formé par le niobium et le tantale, tel que décrit dans le brevet FR-B-2 709 125. Une autre classe de catalyseurs modifiés comprend du rhénium à l'état d'oxyde, à raison de 0,01 à 20 % en poids exprimé en rhénium métallique, déposé sur un support contenant au moins 75 % en poids d'alumine et de 0,01 à 10 % en poids en aluminium d'un composé de formule $(RO)_qAlR'_r$, où R est un reste hydrocarbyle de 1 à 40 atomes de carbone, R' est un reste alkyle de 1 à 20 atomes de carbone et q et r sont égaux à 1 ou 2, avec q + r égal à 3 (voir le brevet FR-B-2 740 056).

La réaction de métathèse est effectuée de préférence en phase liquide, en l'absence d'oxygène, de composés oxygénés et d'humidité, et à une température de 0 à 200 °C, de préférence de 20 à 150 °C, sous une pression au moins égale à la tension de vapeur du mélange réactionnel à la température de réaction.

Le catalyseur peut être mis en œuvre en lit fixe. Cependant, comme il doit être fréquemment régénéré, il est alors nécessaire de disposer d'au moins deux réacteurs en parallèle, l'un étant en fonctionnement pendant que l'autre est en régénération. On utilise de préférence un système de lit catalytique mobile comme décrit dans le brevet français FR-B-2 608 595. Le catalyseur est soutiré à intervalles de temps réguliers en bas du réacteur et transféré vers un système de régénération en continu, d'où il est renvoyé en haut du réacteur.

Compte tenu des limitations imposées par la thermodynamique, l'éthylène non converti est fractionné dans une première colonne de distillation et recyclé au réacteur de métathèse. Une deuxième colonne de distillation sépare le propylène et les hydrocarbures en C₄ non convertis, qui peuvent être recyclés au réacteur de métathèse ou à un autre endroit du procédé.

Lorsque le procédé est appliqué à une coupe C₄ de vapocraquage, il peut être avantageux d'intégrer l'unité de métathèse avec le craqueur, de manière à bénéficier du train de fractionnement de celui-ci. On utilise alors dans l'étape de métathèse de l'éthylène provenant de l'opération de vapocraquage.

La succession des traitements retenue dans le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. Les composés les plus réactifs de la coupe, en particulier le butadiène-1,3 présent en quantités variables, ainsi que les traces d'hydrocarbures acétyléniques, sont transformés dès la première étape, et ne seront donc pas la cause de réactions parasites dans les étapes suivantes. Par ailleurs, l'hydrogénation sélective des dioléfinés (butadiène-1,3 et le cas échéant butadiène-1,2) en butènes, l'hydro-isomérisation du butène-1 et l'isomérisation squelettale de l'isobutène en n-butènes permettent d'augmenter considérablement la concentration en butènes-2 dans la coupe, ce qui favorise d'autant un rendement élevé en propylène dans l'étape de métathèse.

Le fractionnement de la coupe issue de l'hydroisomérisation, en isobutène et butène-1 d'une part, et en butènes-2 d'autre part, permet de concentrer l'isobutène pour l'étape d'isomérisation squelettale, ainsi que les butènes-2 qui sont ensuite soumis à la métathèse.

De plus, dans l'étape suivante de métathèse (étape 4), la faible teneur en butène-1 dans la fraction riche en butènes-2 permet d'obtenir une sélectivité en propylène voisine de 100 %. On sait en effet que le butène-1 réagit avec les butènes-2 pour donner du propylène et des pentènes, et qu'il réagit sur lui-même pour donner des hexènes. Pentènes et hexènes sont des sous-produits de faible valeur, dont il faut se débarrasser, de manière coûteuse. Le procédé permet donc une augmentation appréciable du rendement en propylène, et facilite le recyclage des butènes-2 au réacteur de métathèse, puisqu'il y a peu de pentènes et d'hexènes à éliminer.

L'invention concerne également une installation (illustrée figure 1) utilisée pour mettre en œuvre le procédé décrit ci-dessus.

Elle comporte successivement :

- 1) une zone 1 d'hydrogénation sélective avec isomérisation du butène-1 en butène-2, ladite zone comportant au moins un moyen 1 pour l'introduction de la coupe C₄ à convertir, au moins un moyen 2 pour l'introduction de l'hydrogène et au moins un moyen 3 pour la sortie de l'effluent, ladite zone comportant également au moins un lit de catalyseur ;
- 2) une zone 2 de séparation, comportant au moins un moyen 3 pour l'introduction de l'effluent issu de la zone 1, au moins un moyen 5 pour la sortie de l'isobutène et du butène-1, au moins un moyen 4 pour la sortie du butène-2 et du n-butane ;
- 3) une zone 3 d'isomérisation squelettale, comportant au moins un moyen 5 pour l'introduction de l'effluent issu de la zone 2, au moins un moyen 6 pour le recyclage de la sortie de la zone 3 à l'entrée de la zone 1 et au moins un moyen 9 pour purger l'isobutane éventuellement présent, ladite zone comportant également au moins un lit de catalyseur comprenant de préférence de l'alumine et du titane ; et
- 4) une zone 4 de métathèse contenant au moins un lit de catalyseur, de préférence un lit mobile, et comprenant au moins un moyen 4 d'introduction de l'effluent issu de la zone 2, au moins un moyen 7 d'introduction de l'éthylène et au moins un moyen 8 pour la sortie du propylène.

De façon particulièrement intéressante, la coupe C₄ provient d'une zone de vapocraquage en amont, le moyen d'introduction de la coupe à convertir dans la zone 1 étant relié à ladite zone de vapocraquage, et le moyen d'introduction de l'éthylène dans la zone 4 étant relié à ladite zone de vapocraquage.

L'exemple suivant illustre l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE

Une coupe C₄ en sortie de vapocraqueur présente la composition indiquée dans le tableau 1 (flux 1). Dans ce tableau, les abréviations ont la signification suivante :

MAPD = méthylacétylène + propadiène,
BBV = butadiène-1,2 + butyne-1 + vinylacétylène.

La coupe C₄ à traiter est d'abord mélangée au flux 6 de recyclage de l'effluent de la zone 3 (isomérisation squelettale), puis elle est soumise à un traitement d'hydrogénation et d'hydro-isomérisation dans la zone 1. Elle est introduite en continu, avec le débit massique indiqué dans le tableau 1, et sous

une pression de 1,4 MPa, dans un premier réacteur comprenant un lit fixe d'un catalyseur constitué par du palladium sur alumine sulfuré au préalable. De l'hydrogène (mélangé à du méthane) est également injecté dans ce réacteur, comme indiqué dans le tableau 1 (flux 1+6). L'effluent de ce premier réacteur est

5 ensuite traité dans un réacteur de finition chargé avec le même catalyseur. A la sortie (tableau 1, flux 3), la coupe est débarrassée des composés acétyléniques, et le butadiène a été transformé essentiellement en butènes, qui sont en majorité des butènes-2, le butène-1 ayant été isomérisé. La coupe est alors traitée dans une colonne de stabilisation, où l'hydrogène résiduel et le méthane sont séparés.

10 Dans la zone 2, la coupe C₄ hydro-isomérisée (effluent de la zone 1) est soumise à un fractionnement dans une colonne de distillation. Cette colonne comporte environ 90 plateaux et fonctionne à une pression de 0,7 MPa au ballon de reflux, de façon à permettre l'utilisation d'eau de réfrigération dans le condenseur de tête. Le taux de reflux est ajusté pour, d'une part, limiter la perte

15 en butène-2 dans le distillat, et, d'autre part, réduire les teneurs en butène-1 et en isobutène dans le produit de fond, afin de limiter au maximum la formation des sous-produits pentènes et hexènes dans l'étape ultérieure de métathèse. Le flux 5 de tête de la distillation est dirigé vers la zone 3 d'isomérisation squelettale le flux 4 de pied de distillation est dirigé vers la zone 4 de métathèse. Ces deux

20 flux ont la composition donnée au tableau 1.

Dans la zone 3, le catalyseur utilisé pour la réaction d'isomérisation squelettale de l'isobutène est composé d'alumine gamma renfermant 0,1 % en poids de titane. Il a été soumis à un traitement sous vapeur d'eau à 560 °C pendant 20 heures avec une pression partielle de vapeur d'eau égale à 0,08 MPa. Il est

25 mis en œuvre pour isomériser l'isobutène sortant de la zone 2 (flux 5) à une température de 500 °C, une pression de 0,1 MPa, un rapport molaire eau / isobutène égal à 2 et une vitesse spatiale de 1,3 h⁻¹. Dans ces conditions, la conversion de l'isobutène est de 57 % en poids et la sélectivité en n-butènes de 90 %. L'effluent de la zone 3 est séparé en un flux 6 de recyclage vers la zone 1

30 d'hydro-isomérisation, et en un flux 9 qui est une purge destinée à éviter l'accumulation de l'isobutane présent dans la coupe de charge. La composition de ces deux flux est donnée dans le tableau 1.

Dans la zone 4, la fraction de pied de distillation qui contient principalement du butène-2 (flux 4) est mise en réaction avec de l'éthylène (composition globale :

35 flux 4+7 du tableau 1) sur un catalyseur de métathèse, constitué par de l'oxyde

de rhénium sur alumine gamma (8 % en poids en rhénium métal), préparé selon les enseignements du brevet US-A-4 795 734. La coupe C₄ est mélangée à l'entrée du réacteur de métathèse avec de l'éthylène d'appoint, ainsi qu'avec des flux de recyclage d'éthylène et de butènes. Ce réacteur fonctionne en lit mobile, comme décrit dans le brevet FR-B-2 608 595, à une température de 35 °C et sous une pression de 3,5 MPa, et il est couplé avec un régénérateur fonctionnant à 550 °C sous pression atmosphérique. Le catalyseur est soutiré à intervalles de temps réguliers en bas du réacteur et transféré vers le régénérateur, d'où il est renvoyé en haut du réacteur, les transferts se faisant à travers des sas-tampons. En sortie de réacteur, l'éthylène non converti est fractionné dans une première colonne de distillation et recyclé. Une deuxième colonne de distillation sépare le propylène et les hydrocarbures en C₄ non convertis qui sont également recyclés. La composition de l'effluent de métathèse est indiquée dans le tableau 1, flux 8.

Le bilan global de la transformation s'établit donc comme suit. Pour 100 parties en poids (pp) de coupe C₄ sortie du vapocraqueur, on consomme 1,6 pp d'hydrogène et 44 pp d'éthylène, et on produit 118 pp de propylène. Au niveau du vapocraqueur d'où est issue la coupe C₄ traitée, ce bilan représente donc une consommation d'éthylène modeste, et une production supplémentaire de propylène importante.

L'avantage de ce procédé est donc de produire de façon très sélective un propylène de qualité polymérisation, grâce notamment à la métathèse d'une charge de butène-2 ne contenant que de faibles quantités de butène-1 et d'isobutène, charge obtenue par hydro-isomérisation et isomérisation squelettale d'une coupe C₄, ce qui permet de valoriser en propylène la totalité des oléfines de cette coupe.

TABLEAU 1

N° de flux (fig. 1)	1	1 + 6	3	5	6	9	4	4 + 7	8
(kg/h)	Charge C4	Entrée Hydro- Isomérisation	Sortie Hydro- Isomérisation	Tête colonne Isobutène	Recyclage butènes	Purge butènes	Pied colonne Isobutène	Entrée Métathèse	Sortie Métathèse
(C3 + C3=)	10	10	41						
MAPD	31	31							
Isobutane	446	6424	6424	6424	5978	446	988	988	988
n-Butane	545	545	988						
Isobutène	5741	9588	9588	9588	3847	287			
Butène-1	3407	6455	1423	1312	3048	238	111	111	89
Butènes-2	2250	4990	18095		2740	198	18095	18095	1810
Butadiène-1,3	8095	8095							
BBV	104	104							
Hydrogène		343	26						
Méthane		197	197						
Ethylène								9048	845
Propylène									24428
Lourds		504	504		504	38	504	504	586
Total	20629	37286	37286	17324	16117	1207	19698	28746	28746

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé de conversion d'une coupe C₄ oléfinique en propylène, ladite coupe comprenant des dioléfinés, principalement du butadiène-1,3, du butène-1, du butène-2, de l'isobutène et des impuretés acétyléniques, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes, se déroulant successivement :
- 5
- 1) l'hydrogénation sélective des dioléfinés et des impuretés acétyléniques avec isomérisation du butène-1 en butènes-2, menée dans un réacteur, en présence d'un catalyseur, de façon à obtenir un effluent contenant majoritairement des butènes-2 et de l'isobutène, et ne contenant pratiquement pas de dioléfinés ni de composés acétyléniques,

10

 - 2) la séparation par distillation d'une coupe de tête contenant majoritairement l'isobutène et le butène-1 non converti dans la première étape, et d'une coupe de pied contenant essentiellement le butène-2 et le butane ;

15

 - 3) l'isomérisation squelettale de l'isobutène en n-butènes sur la fraction de tête, avec recyclage de l'effluent à l'étape 1 ; et
 - 4) la métathèse de la coupe butènes-2 issue de l'étape 2 avec de l'éthylène façon à obtenir un effluent contenant du propylène, la métathèse étant suivie d'une séparation du propylène.

20
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape 1 est effectuée par passage de ladite coupe en phase liquide sur un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le palladium et le platine, déposé sur un support, à une température de 0 à 25 200 °C, une pression de 0,1 à 5 MPa, une vitesse spatiale de 0,5 à 10 h⁻¹, avec un rapport molaire H₂ / dioléfinés de 0,5 à 5.
- 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur de l'étape 1 contient de 0,05 à 10 % en poids de soufre.
- 30
- 4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur de l'étape 1 a été traité, avant son chargement dans le réacteur d'hydrogénation, par au moins un composé soufré dilué dans un solvant, et que le catalyseur obtenu, contenant de 0,05 à 10 % en poids de soufre est

chargé dans le réacteur et activé sous atmosphère neutre ou réductrice à une température de 20 à 300 °C, une pression de 0,1 à 5 MPa et une VVH de 50 à 600 h⁻¹, et que la charge est mise au contact dudit catalyseur activé.

- 5 5- Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le catalyseur de l'étape 1 est constitué par du palladium déposé sur de l'alumine, et du soufre.
- 10 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'isomérisation du butène-1 en butène-2 réalisée dans l'étape 1 et la distillation de l'étape 2 sont réunies en une seule étape faisant intervenir une colonne de distillation réactive incluant intérieurement ou extérieurement un catalyseur d'isomérisation tel que décrit pour l'étape 1.
- 15 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans l'étape 3, l'isomérisation squelettale de l'isobutène en n-butènes, avec recyclage de l'effluent à l'étape 1 est réalisée au moyen d'un catalyseur comprenant de l'alumine et du titane, à une température de 300 °C à 570 °C, une pression de 0,1 à 1 MPa, à une vitesse spatiale de 0,1 à 10 h⁻¹, et en présence d'injection d'eau, le rapport molaire eau injectée / hydrocarbures oléfiniques étant de 0,1 à 10.
- 20 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le catalyseur d'isomérisation squelettale utilisé dans l'étape 3 contient de l'alumine et de 0,03 à 0,6 % en poids de titane et de 0,05 à 5 % en poids d'un oxyde d'un élément du groupe IIIA.
- 25 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la métathèse est réalisée dans l'étape 4 en présence d'un catalyseur comprenant au moins un oxyde de rhénium déposé sur un support, à une température de 0 à 200 °C, et à une pression au moins égale à la tension de vapeur du mélange réactionnel à la température de réaction.
- 30 10-Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit catalyseur contient de l'oxyde de rhénium à raison de 0,01 à 20 % en poids exprimé en rhénium métallique, déposé sur un support contenant au moins 75 % en

poids d'alumine et 0,01 à 30 % en poids d'au moins un oxyde d'un métal choisi dans le groupe formé par le niobium et le tantale.

11-Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la métathèse est effectuée avec un catalyseur en lit mobile.

5 12-Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la coupe C₄ à traiter est une coupe de vapocraquage et l'éthylène utilisé dans l'étape de métathèse provient de l'opération de vapocraquage.

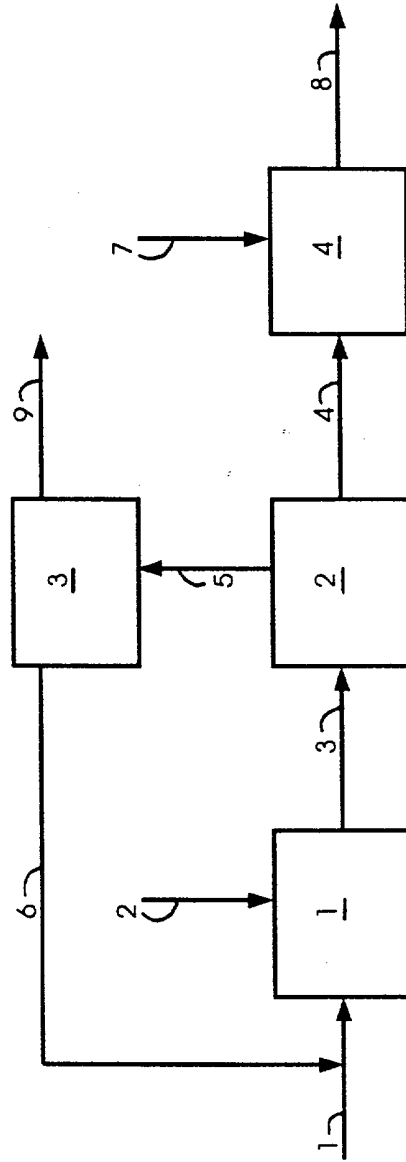
10 13-Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la coupe de pied de l'étape 2 de distillation contient au plus 1 % en poids d'isobutène et au plus 1 % en poids de butène-1.

14-Installation pour la conversion d'une coupe C₄ oléfinique en isobutène et en propylène, caractérisée en ce qu'elle comporte successivement :

- 15 1) une zone 1 d'hydrogénation sélective avec isomérisation du butène-1 en butène-2, ladite zone comportant au moins un moyen 1 pour l'introduction de la coupe C₄ à convertir, au moins un moyen 3 pour la sortie de l'effluent et au moins un moyen 2 pour l'introduction de l'hydrogène, ladite zone comportant également au moins un lit de catalyseur ;
- 20 2) une zone 2 de séparation, comportant au moins un moyen 3 pour l'introduction de l'effluent issu de la zone 1, au moins un moyen 5 pour la sortie de l'isobutène et du butène-1, au moins un moyen 4 pour la sortie du butène-2 et du n-butane ;
- 25 3) une zone 3 d'isomérisation squelettale, comportant au moins un moyen 5 pour l'introduction de l'effluent issu de la zone 2, au moins un moyen 6 pour le recyclage de la sortie de la zone 3 à l'entrée de la zone 1 et au moins un moyen 9 pour purger l'isobutane éventuellement présent, ladite zone comportant également au moins un lit de catalyseur comprenant de préférence de l'alumine et du titane ;et
- 30 4) une zone 4 de métathèse contenant au moins un lit de catalyseur et comprenant au moins un moyen 4 d'introduction de l'effluent issu de la zone 2, au moins un moyen 7 d'introduction de l'éthylène et au moins un moyen 8 pour la sortie du propylène.

- 15-Installation selon la revendication 14, caractérisée en ce que la zone de métathèse contient un lit mobile de catalyseur.
- 16-Installation selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisée en ce que le moyen d'introduction de la coupe C₄ à convertir est relié à une zone de vapocraquage, et en ce que le moyen d'introduction de l'éthylène dans la zone de métathèse est relié à ladite zone de vapocraquage.
- 5

FIG. 1



DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	FR 2 755 130 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 30 avril 1998 (1998-04-30) * revendications * -----	1-16	C07C11/06 C07C5/25 C07C6/04 C07C7/163
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 août 2000		Van Geyt, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	