

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 589 112 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**05.03.1997 Bulletin 1997/10**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C10G 69/02**

(21) Numéro de dépôt: **92402593.5**

(22) Date de dépôt: **21.09.1992**

(54) **Procédé de production d'une coupe riche en tertioamylathyléther exempté d'oléfines et d'une coupe paraffinique riche en n-pentane**

Verfahren zur Herstellung einer an tertiärem Amylmethyläther reichen Fraktion frei von Olefinen und einer an n-Pentan reichen paraffinischen Fraktion

Process for the preparation of a fraction rich in tertiary amyl methyl ether free from olefins and of a paraffinic fraction rich in n-pentane

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

(43) Date de publication de la demande:  
**30.03.1994 Bulletin 1994/13**

(73) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**  
**92502 Rueil-Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Sarrazin, Patrick**  
**F-92500 Rueil Malmaison (FR)**

- **Cosyns, Jean**  
**F-78580 Maule (FR)**
- **Forestiere, Alain**  
**F-69390 Vernaison (FR)**
- **Boitiaux, Jean-Paul**  
**F-8300 Poissy (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 035 935** **EP-A- 0 190 964**  
**US-A- 4 490 481**

**EP 0 589 112 B1**

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

## Description

L'invention concerne un procédé pour l'obtention simultanée d'une coupe riche en tertioamyléther (TAME) en particulier) et d'une coupe riche en n-pentane, à partir d'une coupe C<sub>5</sub> contenant des isopentènes, du cyclopentène et du cyclopentadiène.

Les procédés de cracking tels que le vapocraquage, la viscoréduction, la cokéfaction, le craquage catalytique fournissent des coupes C<sub>5</sub> riches en oléfines. Certaines d'entre elles peuvent contenir des proportions importantes de méthyl-butènes (isopentènes).

C'est le cas notamment des coupes C<sub>5</sub> de vapocraquage qui peuvent contenir jusqu'à 15 % du mélange méthyl-2 butène-1, méthyl-2 butène-2, méthyl-3 butène-1. D'autre part, cette coupe peut contenir simultanément jusqu'à 30 % de dioléfinés sous forme d'isoprène, de pentadiène et de cyclopentadiène. Une composition typique de cette coupe est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1

	(% poids)
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
nC <sub>5</sub>	26
isoC <sub>5</sub>	24
nC <sub>5</sub> =	4,5
Méthylbutènes	12,0
Cyclopentène	1,5
Isoprène	13,5
Pentadiène	9,0
Cyclopentadiène	7,5
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1,0

A partir d'une coupe C<sub>5</sub> de craquage catalytique il est possible d'hydrogéner les dioléfinés en oléfines (à l'exception des méthylbutènes) comme cela est décrit dans le brevet US-A-4 724 274 de la demanderesse. La réaction a lieu par passage de la charge à traiter (coupe C<sub>5</sub> de craquage) avec de l'hydrogène et avec 2 à 50 ppm en poids (exprimé en soufre par rapport à la charge) d'au moins en composés du soufre, au contact d'un catalyseur supporté contenant au moins un métal noble du groupe VIII, à une température de 20 à 150°C et une pression de 5 à 100 bar.

De plus, au cours de cette étape d'hydrogénation il est possible pour ce qui concerne les isopentènes, d'isomériser le méthyl-3 butène-1 et le méthyl-2 butène-1 en méthyl-2 butène-2, pour atteindre une répartition de ces produits dans des proportions proches de l'équilibre thermodynamique. Le tableau 2 donne cette composition à l'équilibre.

Tableau 2

	% poids
Méthyl-3 butène-1	0,5
Méthyl-2 butène-1	12,5
Méthyl-2 butène-2	87,0

Les coupes C<sub>5</sub> de vapocraquage se distinguent des coupes C<sub>5</sub> de craquage catalytique par la présence de cyclopentadiène et de cyclopentène en quantité notable (voir tableau 1). Il a été trouvé que, de manière surprenante, l'utilisation d'une coupe C<sub>5</sub> de vapocraquage au lieu d'une coupe C<sub>5</sub> de craquage catalytique permet d'obtenir une répartition des isopentènes encore plus proche des conditions d'équilibre thermodynamique.

Il est par ailleurs connu que des coupes riches en méthyl butènes (isopentènes) sont des charges de choix pour les procédés d'éthérification des iso-oléfinés à 5 atomes de carbone encore appelées isoamylènes par un alcool (par exemple méthanol) pour produire un tertioamylalkyléther (par exemple du tertioamylméthyléther) (TAME). Cet éther pourra être avantageusement utilisé en mélange dans les carburants automobiles pour en améliorer les indices d'octane recherche (NOR) et moteur (NOM). Ces procédés d'éthérification sont décrits dans divers brevets par exemple US-A-4 336 407.

De manière générale, avant l'étape d'éthérification on ne sépare pas les composés oléfiniques des composés paraffiniques à cause notamment du coût élevé de la séparation.

Après éthérification le produit obtenu est un mélange de paraffines, d'oléfinés, et de tertioamylalkyléther (TAME,

par exemple).

On notera que seules les isoléfines présentes dans la charge à étherifier sont transformées en éther. En effet, les oléfines linéaires et cycliques ainsi que les molécules saturées sont réfractaires à la réaction d'éthérification.

Le brevet US-A 4 361 422 décrit un tel procédé, dans lequel plus précisément une charge constituée par une coupe C<sub>5</sub>, et plus particulièrement une coupe C<sub>5</sub> de vapocraquage, est soumise à une hydrogénation poussée de façon à hydrogéner les dioléfines (et notamment le cyclopentadiène) et à sensiblement conserver les mono-oléfines étherifiables. Le catalyseur utilisé contient 0,2 à 2 % en poids de palladium sur un support, par exemple l'alumine ou la silice, et on opère entre 50 et 200°C, avec une température de sortie d'au moins 120°C, sous une pression de 5 à 6 bars et à un débit horaire de charge liquide de 0,50 à 10 volumes par volume de catalyseur.

L'effluent obtenu, pratiquement exempt de dioléfines, mais contenant des mono-oléfines, est soumis à une éthérification par un excès d'alcool (le méthanol par exemple).

Le produit obtenu contenant jusqu'à 10 % d'alcool est envoyé en pool carburant. Il présente après addition de 0,15 g/l de Pb un indice NOM de 87,5 à 88.

Le mélange obtenu qui entrait directement dans la composition d'un carburant automobile compte tenu de ses propriétés avait cependant l'inconvénient d'introduire des composés oléfiniques dans le carburant final. Or il est connu que si les oléfines ont généralement des indices d'octane recherche (NOR) assez élevés leurs indices d'octane moteur (NOM) sont très bas. Le développement et la commercialisation de moteurs de plus en plus performants et sophistiqués, ainsi que la suppression du plomb dans les carburants, rendue nécessaire par l'introduction des pots catalytiques, ont entraîné une sévèrification des spécifications d'indices d'octane notamment moteur des carburants automobile. Les contraintes liées à la protection de l'environnement demandent une réduction de la teneur en oléfines des carburants. Ainsi il devient désavantageux d'introduire ces oléfines résiduelles dans les carburants.

Cette évolution a entraîné l'apparition de colonnes de séparation en aval des unités d'éthérification de manière à séparer les oléfines et les paraffines de l'éther produit. Dans un tel schéma, la pratique courante consiste à utiliser l'éther pour les carburants et à recycler le mélange de paraffines et d'oléfines vers l'unité de vapocraquage de manière à produire d'autres composés valorisables tels que éthylène et propylène. Néanmoins, il est connu de l'homme de l'art que les rendements en éthylène et propylène obtenus lors vapocraquage dépendent éminemment de la qualité de la charge à craquer.

Il est généralement admis que les rendements en éthylène et propylène sont nettement meilleurs lorsque la charge craquée est composée de molécules saturées telles que les isoparaffines, ou mieux les normal paraffines.

On a maintenant trouvé un nouveau procédé, qui par association d'étapes d'hydrogénation, d'éthérification et de séparation permet de manière avantageuse d'améliorer la valorisation de la coupe C<sub>5</sub>. Plus précisément, l'invention concerne un procédé de production simultanée d'une coupe riche en tertioamylalkyléther et cyclopentène et d'une coupe paraffinique riche en n-pentane, à partir d'une charge constituée par une coupe contenant des hydrocarbures en C<sub>5</sub>, riche en oléfines et contenant des isopentènes, du cyclopentène et du cyclopentadiène, procédé dans lequel la charge est soumise à une hydrogénation isomérisante par passage de ladite charge avec l'hydrogène au contact d'au moins un catalyseur supporté contenant au moins un métal noble du GVIII, à une température de 20°C à 150°C, une pression de 5 à 100 bars, l'effluent obtenu est ensuite soumis à une éthérification par un alcool, procédé dans lequel de façon caractéristique l'hydrogénation est effectuée en présence de 2 à 400 ppm d'au moins un composé du soufre (ppm en poids de soufre par rapport à la charge) et d'hydrogène dans le rapport molaire H<sub>2</sub>/HC = 0,55 à 1, l'effluent obtenu qui est pratiquement exempt de dioléfines, cyclopentène et n-pentènes est soumis à une éthérification par un alcool suivie d'une séparation dudit alcool du produit contenant l'éther, la fraction ainsi obtenue est alors distillée sous 1 à 8 bars, en une coupe paraffinique légère contenant le n-pentène et une coupe plus lourde contenant plus de 90 % en poids de tertioamylalkyléther et cyclopentène. Les figures 1 et 2 représentent les deux variantes de cette association.

Dans la version illustrée sur la figure 1 l'étape d'hydrogénation très poussée de la coupe C<sub>5</sub> arrivant par la conduite (4) permet de fournir à l'unité d'éthérification (2) une charge exempte de dioléfines et d'oléfines linéaires (5) telle que décrit dans les exemples 3 et 4 ci-après. De plus, l'isomérisation des méthyl-butènes-1 effectuée lors de cette étape (1) conduit à la production d'une quantité importante de méthyl-2 butène-2.

De manière surprenante, les performances de l'unité d'éthérification (2) sont améliorées par l'utilisation d'une telle coupe tant du point de vue du rendement en éther que du point de vue de la durée de vie du catalyseur.

Ce catalyseur est avantageusement constitué par 0,2 à 2 % en poids de palladium déposé sur un support, qui est par exemple une alumine ou une silice. Un autre catalyseur (décrit dans le brevet US-A-4 490 481) particulièrement intéressant est constitué par 0,03 à 1 % en poids d'or sur un support, il est résistant au soufre.

Le produit (6) obtenu dans cette étape d'éthérification est envoyé dans une colonne de séparation (3) fonctionnant sous une pression de 1 à 8 bars. On obtient en tête une coupe contenant essentiellement des molécules saturées (7) qui constituera une charge de meilleure qualité pour le vapocraquage comparée à une coupe contenant encore des oléfines.

Le produit de fond de colonne (8) constitué d'un mélange de TAME et de cyclopentane présente, de manière

surprenante, une qualité améliorée par rapport à un mélange contenant des oléfines résiduelles, notamment en ce qui concerne les indices d'octane recherche (NOR) et moteur (NOM).

Dans la deuxième version illustrée sur la figure 2 l'étape d'hydrogénation est effectuée sur une coupe C<sub>5</sub> - 200°C qui après dépentanisation par la conduite (9) dans la colonne (10), fournira une coupe C<sub>5</sub> exempte de dioléfines et d'oléfines linéaires (5) à l'unité d'éthérification (2) qui sera suivie d'une colonne de séparation (3). Par la conduite (11) on soutira de la colonne 10, un produit C<sub>6</sub>+ (généralement C<sub>6</sub> - 200°C).

Les exemples suivants non limitatifs, illustrent l'invention :

#### EXEMPLE 1 : (Comparaison)

On se propose dans cet exemple de décrire la réaction de méthylation d'une coupe C<sub>5</sub> brute issue d'une unité de vapocraquage. La composition de cette coupe est donnée ci-dessous :

	(% poids)
C <sub>4</sub>	1
nC <sub>5</sub>	24
iso C <sub>5</sub>	22
nC <sub>=5</sub>	5
Me-3 butène-1	6
Me-2 butène-1	4,8
Me-2 butène-2	2,4
Cyclopentène	2
Isoprène	14
Pentadiène	10
Cyclopentadiène	8
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,8

Cette coupe a par ailleurs une teneur en soufre de 10 ppm. Pour effectuer cette méthylation, on fait passer de bas en haut, le mélange coupe C<sub>5</sub> et méthanol sur un lit fixe de catalyseur de type résine échangeuse d'ions sous sa forme acide ; il s'agit de résines polystyrène sulfoniques réticulées qui se présentent sous la forme de micro-billes de 0,15 à 0,40 mm de diamètre. Le lit fixe de catalyseur est disposé dans un réacteur tubulaire maintenu dans des conditions sensiblement isothermes.

Avant l'emploi, le catalyseur a été imprégné de méthanol.

Les conditions de traitement de ce mélange sont les suivantes :

Pression :	5 à 8 bar
Température :	65°C
Débit volumique de charge par volume de catalyseur :	1
Débit de méthanol en mole par mole d'isoamylène réactif :	1

Par isoamylène réactif on entend la somme du méthyl-2 butène-1 et du méthyl-2 butène-2.

L'opération est effectuée de façon continue pendant une centaine d'heures. La conversion des isoamylènes réactifs est de 65 % mais l'on observe une augmentation progressive de la perte de charge dans le réacteur. Lorsque cette perte de charge atteint 3 bar, le test est arrêté et le catalyseur déchargé : les grains de catalyseur sont agglomérés ; en fait ces grains sont noyés dans une gangue formée par la polymérisation des dioléfines de la charge.

Le tableau suivant donne les compositions moyennes typiques (en % poids) de la charge et de l'effluent du réacteur au cours de l'expérience.

	Charge	Effluent
C <sub>4</sub>	1,0	1,0
nC <sub>5</sub>	23,2	23,2
Cyclopentane	-	-
iso C <sub>5</sub>	21,3	21,3
nC <sub>=5</sub>	4,8	4,8

## EP 0 589 112 B1

(suite)

	Charge	Effluent
Me-3 butène-1	5,8	5,8
Me-2 butène-1	4,7	0,2
Me-2 butène-2	2,3	2,2
Cyclopentène	1,9	1,9
Isoprène	13,6	13,6
Pentadiène	9,7	9,7
Cyclopentadiène	7,8	7,8
C <sup>+</sup> <sub>6</sub>	0,8	0,8
Méthanol	3,1	1,1
TAME	-	6,6

### EXEMPLE 2 : (Comparaison)

Dans cet exemple, on méthoxyle la même coupe C<sub>5</sub> de vapocraquage après l'avoir débarrassée par hydrogénation sélective de ses composés dioléfiniques. Cette hydrogénation sélective est effectuée de la manière suivante : on fait passer la coupe C<sub>5</sub> brute sur un lit fixe de catalyseur constitué de 0,3 % poids de palladium déposé sur une alumine gamma tétragonale sous forme de billes ; la surface spécifique de cette alumine est de 60 m<sup>2</sup>/g. Le lit fixe de catalyseur est disposé dans un réacteur tubulaire maintenu dans des conditions sensiblement isothermes. Avant l'emploi, le catalyseur est réduit à pression atmosphérique sous courant d'hydrogène à 100°C pendant 2 heures. Les conditions de traitement de la charge sont les suivantes :

Pression :	25 bar
Température :	80°C
Débit volumique de charge par volume de catalyseur et par heure :	5
Débit d'hydrogène en mole par mole de charge d'hydrocarbures :	0,5

Le produit hydrogéné à la composition (en % poids) suivante :

	% poids
C <sub>4</sub>	1
nC <sub>5</sub>	25
Cyclopentane	1
isopentane	22,5
nC <sub>5</sub>	14
Me-3 butène-1	1,6
Me-2 butène-1	3,4
Me-2 butène-2	7,7
Cyclopentène	9
Isoprène	-
Pentadiène	-
Cyclopentadiène	-
C <sub>6</sub>	1

Ce produit est additionné de méthanol et les oléfines réactives sont méthoxylées dans les conditions déjà décrites dans l'exemple 1.

On constate lors de cette expérience qui a duré 500 heures, sans signe de désactivation du catalyseur, que la perte de charge dans le réacteur n'a pas évolué : au déchargement du réacteur, on ne trouve pas de trace des polymères décrits dans l'exemple 1.

Par ailleurs, la conversion des isoamylènes réactifs est très voisine de celle déjà donnée dans l'exemple 1. La composition en TAME de l'effluent est de 19,8 % poids alors qu'elle n'était que de 6,6 % poids dans l'exemple 1.

Le tableau suivant donne la composition typique (en % poids) de la charge et de l'effluent du réacteur au cours

## EP 0 589 112 B1

de l'expérience.

5

10

15

20

	Charge	Effluent
C <sub>4</sub>	0,9	0,9
nC <sub>5</sub>	22,6	22,6
Cyclopentane	0,9	0,9
iso C <sub>5</sub>	20,3	20,3
nC <sub>5</sub>	12,7	12,7
Me-3 butène-1	3,1	3,0
Me-2 butène-1	6,6	0,7
Me-2 butène-2	14,4	6,7
Cyclopentène	8,1	8,1
Isoprène	-	-
Pentadiène	-	-
Cyclopentadiène	-	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,9	0,9
Méthanol	9,6	3,4
TAME	-	19,8

Le mélange effluent du réacteur est ensuite lavé à l'eau pour éliminer le méthanol résiduel puis séparé par distillation en deux coupes dont les compositions (en % poids) sont les suivantes :

25

30

35

40

	Charge	Distillat	Résidu
C <sub>4</sub>	0,9	1,2	-
nC <sub>5</sub>	23,6	31,5	-
Cyclopentane	0,9	0,3	2,8
isopentane	21,0	28,1	-
nC <sub>5</sub>	13,1	17,5	-
Me-3 butène-1	3,1	4,1	-
Me-2 butène-1	0,7	0,9	-
Me-2 butène-2	6,9	9,2	-
Cyclopentène	8,4	7,2	11,9
Isoprène	-	-	-
Pentadiène	-	-	-
Cyclopentadiène	-	-	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,9	-	3,6
Méthanol	-	-	-
TAME	20,5	-	81,7

45

On obtient ainsi une coupe riche en TAME qui peut être directement incorporée dans un pool essence, ses indices d'octane NOR et NOM sont respectivement de :

NOR = 105

NOM = 95,4

Le distillat contient 38,9 % d'oléfines, ce qui le rend peu intéressant à utiliser comme charge de vapocraqueur.

50

EXEMPLE 3 : (Selon l'invention)

55

Dans cet exemple, on méthoxyle toujours la même coupe C<sub>5</sub> d'essence de vapocraquage après l'avoir débarassée par une hydrogénation poussée de ses oléfines et dioléfines linéaires et cycliques. Les isoamylènes ne sont pas affectés par cette hydrogénation mais pour ces produits on obtient un mélange dont la composition est proche de celui attendu dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Les conditions de traitement pour cette hydrogénation qui s'effectue dans le même appareillage et avec le même catalyseur que ceux déjà décrits dans l'exemple 2, sont les suivantes :

# EP 0 589 112 B1

Pression :	25 bar
Température :	120°C
Débit volumique de la charge par volume de catalyseur et par heure :	4
Débit d'hydrogène en mole par mole de charge d'hydrocarbures :	0,7

Le produit hydrogéné a la composition (en % poids) suivante :

	% poids
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,0
nC <sub>5</sub>	39,0
Cyclopentane	9,8
isopentane	23,0
nC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	< 10 ppm
Me-3 butène-1	0,2
Me-2 butène-1	4,0
Me-2 butène-2	22,0
Cyclopentène	-
Isoprène	-
Pentadiène	-
Cyclopentadiène	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1

Ce produit est additionné de méthanol et les oléfines réactives sont méthoxylées dans les conditions décrites dans l'exemple 1.

On constate lors de cette expérience qui a duré 500 heures sans signe de désactivation du catalyseur, que la perte de charge dans le réacteur n'a pas évolué ce qui était déjà le cas dans l'exemple 2. Au déchargement, le catalyseur est retrouvé dans le même état que celui décrit dans l'exemple 2, on ne trouve pas trace des polymères décrits dans l'exemple 1.

Par ailleurs, la conversion des isoamylènes réactifs est très voisine de celle déjà donnée dans les exemples 1 et 2.

La composition en TAME de l'effluent est de 22,0 % ce qui est supérieur à celles qui résultaient des conditions décrites dans les exemples 1 (6,6 % poids) et 2 (19,8 % poids).

Le tableau suivant donne la composition typique (en % poids) de la charge et de l'effluent du réacteur au cours de l'expérience.

	Charge	Effluent
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,9	0,9
nC <sub>5</sub>	34,9	34,9
Cyclopentane	8,8	8,8
isopentane	20,6	20,6
nC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	-	-
Me-3 butène-1	0,2	0,2
Me-2 butène-1	3,6	0,7
Me-2 butène-2	19,7	7,4
Cyclopentène	-	-
Isoprène	-	-
Pentadiène	-	-
Cyclopentadiène	-	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,9	0,9
Méthanol	10,4	3,6
TAME	-	22,0

Le mélange effluent du réacteur est ensuite lavé à l'eau pour éliminer le méthanol excédentaire, puis séparé par

## EP 0 589 112 B1

distillation en deux coupes dont les compositions (en % poids) sont les suivantes :

5

10

15

20

	Charge	Distillat	Résidu
C <sub>4</sub> 5	0,9	1,3	-
nC <sub>5</sub>	36,3	53,2	-
Cyclopentane	9,1	1,5	25,5
isopentane	21,4	31,4	-
nC <sub>5</sub>	-	-	-
Me-3 butène-1	0,2	0,3	-
Me-2 butène-1	0,7	1,0	-
Me-2 butène-2	7,7	11,3	-
Cyclopentène	-	-	-
Isoprène	-	-	-
Pentadiène	-	-	-
Cyclopentadiène	-	-	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,9	-	2,8
Méthanol	-	-	-
TAME	22,8	-	71,7

On obtient ainsi une coupe riche en TAME et cyclopentane dont les indices d'octane sont excellents (NOR = 105,3 et NOM = 96) et qui peut être directement valorisée dans un pool essence. Le distillat qui contient 87,4 % de composés saturés dont 53,2 % de n-pentane est une charge excellente pour le vapocraqueur.

25

EXEMPLE 4 : (Selon l'invention)

On part dans cet exemple de la coupe totale d'essence de vapocraquage comprenant la coupe C<sub>5</sub> mais de point final d'ébullition égal à 200°C. Cette essence est d'abord traitée dans une étape d'hydrogénation dont le but est d'éliminer la totalité des composés dioléfiniques et styréniques ainsi que les pentènes et les cyclopentènes. On réalise cette hydrogénation dans le même appareillage que dans les exemples 2 et 3 et en utilisant le même catalyseur mais les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

30

35

Pression :	28 bar
Température :	140°C
Débit volumique de charge par volume de catalyseur et par heure :	2
Débit d'hydrogène en mole par mole de charge d'hydrocarbures :	1

40

Le produit obtenu est ensuite envoyé dans une colonne à distiller d'où l'on soutire les coupes suivantes :

- Une coupe C<sub>6</sub> - 200°C en fond.
- Une coupe C<sub>5</sub> en tête dont la composition (en % poids) est la suivante :

45

50

55

	(% poids)
C <sub>4</sub>	1,2
nC <sub>5</sub>	38,8
Cyclopentane	10,8
isopentane	22,0
nC <sub>5</sub>	- < 10 ppm
Me-3 butène-1	0,3
Me-2 butène-1	3,9
Me-2 butène-2	21,5
Cyclopentène	-
Isoprène	-



## EP 0 589 112 B1

(suite)

	(% poids)
Pentadiène	-
Cyclopentadiène	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1,5

Ce produit est additionné de méthanol et les oléfines réactives sont méthoxylées dans les conditions décrites dans l'exemple 1.

On constate lors de cette expérience qui a duré 500 heures sans signe de désactivation du catalyseur, que la perte de charge dans le réacteur n'a pas évolué ce qui était déjà le cas dans les exemples 2 et 3.

Au déchargement le catalyseur est retrouvé dans le même état que celui décrit dans les exemples 2 et 3, on ne trouve pas de trace de polymères comme décrits dans l'exemple 1.

La conversion des isoamylènes réactifs est très voisine de celle déjà donnée dans les exemples 1, 2 et 3.

La composition en TAME de l'effluent est de 21,6 % ce qui est supérieur à celles qui résultaient des conditions décrites dans les exemples 1 (6,6 % poids) et 2 (19,8 % poids).

Le tableau suivant donne la composition typique (en % poids) de la charge et de l'effluent du réacteur au cours de l'expérience.

	Charge	Effluent
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,1	1,1
nC <sub>5</sub>	34,8	34,8
Cyclopentane	9,7	9,7
isopentane	19,7	19,7
nC <sub>5</sub> =	-	-
Me-3 butène-1	0,3	0,3
Me-2 butène-1	3,5	0,7
Me-2 butène-2	19,5	7,3
Cyclopentène	-	-
Isoprène	-	-
Pentadiène	-	-
Cyclopentadiène	-	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1,3	1,3
Méthanol	10,1	3,5
TAME	-	21,6

Le mélange effluent du réacteur est ensuite lavé à l'eau pour éliminer le méthanol excédentaire, puis séparé par distillation en deux coupes dont les compositions (en % poids) sont les suivantes :

	Charge	Distillat	Résidu
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,1	1,6	-
nC <sub>5</sub>	36,1	53,7	-
Cyclopentane	10,1	1,5	27,7
isopentane	20,4	30,4	-
nC <sub>5</sub> =	-	-	-
Me-3 butène-1	0,3	0,4	-
Me-2 butène-1	0,7	1,1	-
Me-2 butène-2	7,6	11,3	-
Cyclopentène	-	-	-
Isoprène	-	-	-
Pentadiène	-	-	-
Cyclopentadiène	-	-	-
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1,3	-	4,0

(suite)

	Charge	Distillat	Résidu
Méthanol	-	-	-
TAME	22,4	-	68,3

On obtient ainsi une coupe riche en TAME et cyclopentane dont les indices d'octane sont excellents (NOR = 105 et NOM = 95,5) et qui peut être directement valorisée dans un pool essence. Le distillat qui contient 87 % de composés saturés dont 53,7 % de n-pentane est une charge excellente pour le vapocraqueur.

### Revendications

- Procédé de production simultanée d'une coupe riche en tertioamylalkyléther et cyclopentane et d'une coupe paraffinique riche en n-pentane, à partir d'une charge essentiellement constituée par une coupe contenant des hydrocarbures en C<sub>5</sub>, riche en oléfines et contenant des isopentènes, du cyclopentène et du cyclopentadiène, procédé dans lequel la charge est soumise à une hydrogénation isomérisante par passage de ladite charge avec l'hydrogène au contact d'au moins un catalyseur supporté contenant au moins un métal noble du GVIII, à une température de 20°C à 150°C, une pression de 5 à 100 bars, l'effluent obtenu est ensuite soumis à une éthérification par un alcool, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'hydrogénation est effectuée en présence de 2 à 400 ppm d'au moins un composé du soufre (ppm en poids de soufre par rapport à la charge) et d'hydrogène dans le rapport molaire H<sub>2</sub>/HC = 0,55 à 1, l'effluent obtenu qui est pratiquement exempt de dioléfinés, cyclopentène et n-pentènes est soumis à une éthérification par un alcool suivie d'une séparation dudit alcool du produit contenant l'éther, la fraction ainsi obtenue est alors distillée sous 1 à 8 bars, en une coupe paraffinique légère contenant le n-pentane et une coupe plus lourde contenant plus de 90 % en poids de tertioamylalkyléther et cyclopentane.
- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur est constitué par 0,2 à 2 % en poids de palladium sur un support.
- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur est constitué par 0,03 à 1 % en poids de palladium, 0,003 à 0,3 % en poids d'or et d'un support.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée par une coupe C<sub>5</sub> de vapocraquage.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge soumise à l'hydrogénation est constituée par une coupe totale d'essence de vapocraquage contenant la coupe C<sub>5</sub>, et l'effluent hydrogéné obtenu est distillé en une fraction C<sub>6</sub>+ et une fraction C<sub>5</sub> qui est exempte de dioléfinés, de cyclopentène et de n-pentènes.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'alcool est le méthanol et le tertioamylalkyléther le tertioamylthyléther.

### Patentansprüche

- Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung einer an tert.-Amylalkylether und Cyclopentan reichen Fraktion und einer an n-Pentan reichen Paraffinfraktion aus einer Charge, die wesentlich durch eine Fraktion gebildet ist, welche C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe enthält, reich an Olefinen ist und Isopentene, Cyclopenten und Cyclopentadien enthält, wobei die Charge bei dem Verfahren einer isomerisierenden Hydrierung durch Inkontaktbringung der Charge mit dem Wasserstoff mit wenigstens einem Katalysator auf einem Träger, der wenigstens ein Edelmetall der GVIII enthält, bei einer Temperatur von 20°C bis 150°C, einem Druck von 5 bis 100 bar, unterworfen wird, der erhaltene Abstrom dann einer Veretherung durch einen Alkohol unterworfen wird, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hydrierung in Anwesenheit von 2 bis 400 ppm von wenigstens einer Schwefelverbindung (Gew.-ppm Schwefel im Verhältnis zu der Charge) und von Wasserstoff in dem Molverhältnis H<sub>2</sub>/HC = 0,55 bis 1 durchgeführt wird, der erhaltene Abstrom, der zweckmäßigerweise von Diolefinen, Cyclopenten und n-Penten befreit ist, einer Veretherung durch einen Alkohol gefolgt von einer Trennung des Alkohols von dem Produkt, welches den Ether enthält, unterworfen wird, die so erhaltene Fraktion dann bei 1 bis 8 bar in eine leichte Paraffinfraktion, die

das n-Pentan enthält, und eine schwerere Fraktion, die mehr als 90 Gew.-% tert.-Amylalkylether und Cyclopentan enthält, destilliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Katalysator durch 0,2 bis 2 Gew.-% Palladium auf einem Träger gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Katalysator durch 0,03 bis 1 Gew.-% Palladium, 0,003 bis 0,3 Gew.-% Gold und einen Träger gebildet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem die Charge aus einer C<sub>5</sub>-Fraktion aus dem Dampfcracken gebildet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem die der Hydrierung unterzogenen Charge durch eine Gesamtfraktion von Benzin aus dem Dampfcracken, welche die C<sub>5</sub>-Fraktion enthält, gebildet wird und der erhaltene hydrierte Abstrom in eine C<sub>6+</sub>-Fraktion und eine C<sub>5</sub>-Fraktion, welche von Diolefinen, von Cyclopenten und von n-Pentenen befreit ist, destilliert wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem der Alkohol das Methanol und der tert.-Amylalkylether der tert.-Amylmethylether sind.

# Claims

1. Process for the simultaneous production of a tert. amyl alkyl ether and cyclopentane- rich fraction and a n-pentane- rich paraffin fraction from a charge essentially constituted by an olefin-rich fraction containing C5 hydrocarbons, isopentenes, cyclopentene and cyclopentadiene, process wherein the charge is hydrogenated with isomerization by passage of said charge with hydrogen in contact with at least one supported catalyst containing at least one GVIII noble metal, at a temperature of 20-150° C, under a pressure of 5-100 bars, the obtained effluent being then etherified by an alcohol, said process being characterized in that hydrogenation is carried out in the presence of 2-400 ppm of at least one compound of sulfur (ppm by weight of sulfur based on the charge) and hydrogen in a molar ratio H<sub>2</sub>/HC = 0.55-1, the obtained effluent, which is practically free of diolefins, cyclopentene and n-pentenes, is etherified by an alcohol, followed by a separation of said alcohol from the product containing the ether, then the fraction thus obtained is distilled under 1-8 bars into a light paraffinic fraction containing n-pentane and a heavier fraction containing more than 90 % by weight of tert. amyl alkyl ether and cyclopentane.
2. Process according to claim 1, wherein the catalyst is constituted by 0.2-2 % by weight of palladium on a support.
3. Process according to claim 1, wherein the catalyst is constituted by 0.03-1 % by weight of palladium and 0.003-0.3 % by weight of gold and a support.
4. Process according to one of the preceding claims, wherein the charge is constituted by a steam cracking C5 fraction.
5. Process according to one of the preceding claims wherein the charge to hydrogenate is constituted by the total steam-cracking petrol fraction incorporating the C5 fraction, and the hydrogenated effluent obtained is distilled into a C<sub>6+</sub> fraction and a C5 fraction which is free of diolefins, cyclopentene and n-pentenes.
6. Process according to one of the preceding claims wherein the alcohol is methanol and the tert. amyl alkyl ether is tert. amyl methyl ether.

FIG.1

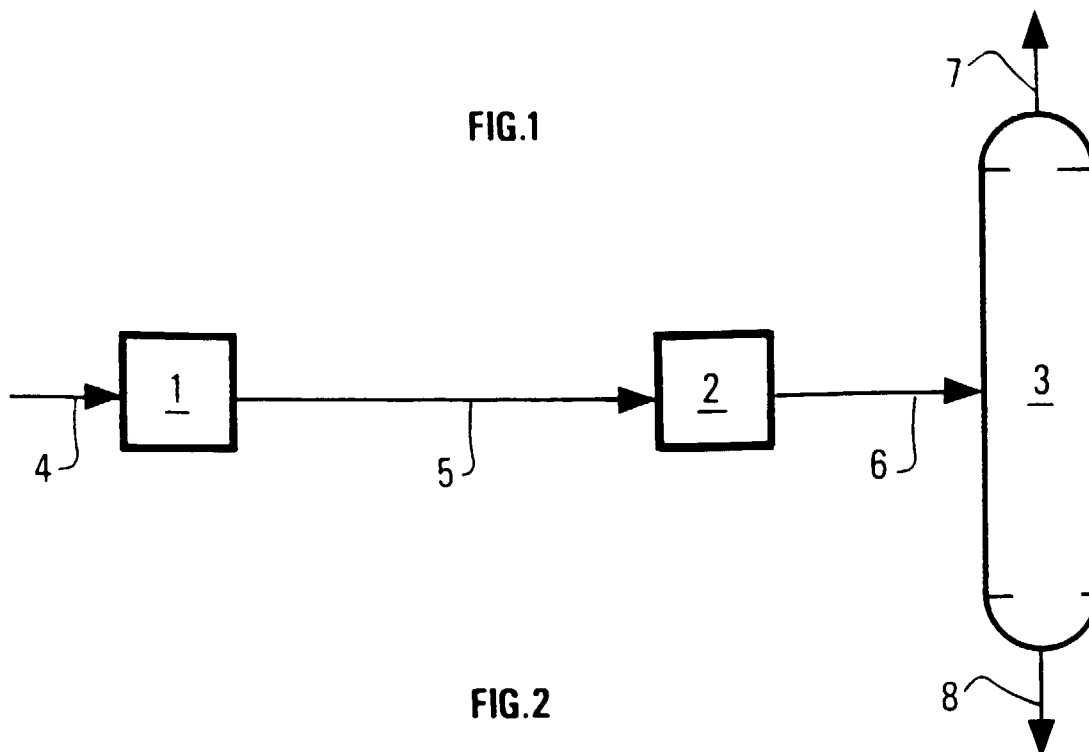


FIG.2

