



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

N° 903.851

Classif. Internat.: C07C-B01D

Mis en lecture le:

13-06-1986

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle

Vu le procès-verbal dressé le 13 décembre 1985 à 14 h 40

à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : LABOFINA S.A.  
Siège de Feluy, Zoning Industriel, 6520 Feluy

I.40-D  
un brevet d'invention pour Procédé de purification de charges d'hydrocarbures  
en C4

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée au Grand-Duché de Luxembourg le 14 décembre 1984  
sous le n° 85685

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit  
de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans  
préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et  
éventuellement dessins) sig. es par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le

13 juin 1986

PAR DELEGATION SPECIALE

Le Directeur

  
L. WUYTS

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

la Société dite : LABOFINA S.A.

PROCEDE DE PURIFICATION DE CHARGES D'HYDROCARBURES EN C<sub>4</sub>

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une

formée par

pour

Priorité de la demande de brevet déposée le 14 décembre 1984  
au Grand-Duché de Luxembourg sous le n° 85685.

Inventeurs : MM. J.F.J. GROOTJANS, G. DEBRAS, R.M. CAHEN et  
G.E.M.J. DE CLIPPELEIR

PROCEDE DE PURIFICATION DE CHARGES D'HYDROCARBURES EN C<sub>4</sub>.

La présente invention se rapporte à un procédé de purification d'une charge d'hydrocarbures en C<sub>4</sub>. En particulier, la présente invention concerne un procédé de purification des charges d'hydrocarbures en C<sub>4</sub> appauvries en isobutylène suite à leur passage dans l'unité de préparation d'éther méthylique de tertiaire-butyle.

Il est bien connu dans l'état de la technique, que l'éther méthylique de tertiaire-butyle, ci-après dénommé MTBE, est un additif très intéressant des essences. Il est

obtenu en faisant réagir une charge d'hydrocarbures en C<sub>4</sub> contenant de l'isobutylène avec du méthanol, en présence d'un catalyseur approprié.

Les charges d'hydrocarbures en C<sub>4</sub> ainsi appauvries en isobutylène sont d'excellentes charges de départ pour être soumises à des procédés d'alkylation ou d'oligomérisation. Elles peuvent également être utilisées dans des unités de polymérisation pour fabriquer notamment des polymères comme les poly-n-butènes qui ont des utilisations intéressantes dans le domaine des huiles lubrifiantes.

Lorsque l'on effectue l'oligomérisation, les oligomères ainsi obtenus peuvent être utilisés comme composants des essences ayant un bon indice d'octane. Les charges d'hydrocarbures en C<sub>4</sub> peuvent également être utilisées dans les unités d'alkylation pour lesquelles il est bien connu que le 2-butène donne avec l'isobutane des alkylats à indice d'octane plus élevé que l'isobutylène.

Cependant, que ce soit pour des utilisations dans

l'oligomérisation ou l'alkylation, celles-ci étant caractérisées par l'emploi de catalyseurs acides du type  $H_3PO_4$ , HF ou encore  $H_2SO_4$ , il est nécessaire que la charge soit débarrassée de certaines impuretés comme le méthanol, le diméthyléther et autres analogues, qui sont des poisons pour les catalyseurs utilisés.

La Demanderesse a constaté que l'activité du catalyseur utilisé notamment lors de la polymérisation ou l'oligomérisation de la charge d'hydrocarbures en  $C_4$  appauvrie en isobutylène suite à son passage dans l'unité de préparation de MTBE, est considérablement réduite après un court laps de temps. En effet, la conversion des oléfines en  $C_4$  peut atteindre un niveau de 50 % ou même moins, comparé à une conversion usuelle d'environ 90 %.

Il serait dès lors souhaitable de posséder un procédé de purification de charges d'hydrocarbures qui permette de maintenir des conversions appropriées dans les réactions utilisant ces charges d'hydrocarbures en  $C_4$ .

La présente invention a pour but de remédier à cet inconvénient.

La présente invention a pour objet un procédé de purification efficace des charges d'hydrocarbures en  $C_4$ , notamment celles appauvries en isobutylène par suite de leur passage dans une unité de préparation de MTBE, en vue d'améliorer considérablement et même d'éviter toute désactivation du catalyseur de polymérisation ou des catalyseurs d'alkylation comme HF ou  $H_2SO_4$ .

Le procédé de la présente invention pour purifier les charges d'hydrocarbures en  $C_4$ , notamment celles appauvries en isobutylène, provenant de la fabrication de MTBE, est caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre la charge sortant de l'unité de MTBE à une distillation.

La Demanderesse a en effet trouvé d'une manière inattendue qu'en soumettant la charge d'hydrocarbures en  $C_4$  appauvrie en isobutylène suite à son passage dans l'unité de préparation de MTBE, à une distillation, avant de l'envoyer au

réacteur de polymérisation, on maintenait l'activité du catalyseur de polymérisation à un niveau très élevé, généralement supérieur à 90 %, pendant une très longue période de temps.

De fait, la charge, qui a été purifiée par distillation, a été polymérisée par après, sans que l'on observe une réduction quelconque de l'activité du catalyseur.

La Demanderesse a également trouvé que le moment où l'on effectue la purification par distillation des charges mentionnées dans la présente invention, est très important.

Ainsi, on a trouvé qu'il est impératif d'effectuer la purification par distillation des charges d'hydrocarbures en  $C_4$  à leur sortie de l'unité de préparation de MTBE, et de toute façon avant son entrée au réacteur de polymérisation, afin d'avoir une efficacité maximale de l'étape de purification, cette efficacité étant nulle lorsque l'on effectue la purification avant le passage des charges dans l'unité de préparation de MTBE.

La présente invention est également décrite à l'aide du dessin annexé, intitulé Figure 1, lequel représente un mode d'exécution du procédé de l'invention.

En se référant à la Figure 1, on montre que l'on envoie par la conduite 10 une charge contenant des hydrocarbures en  $C_4$  et généralement une faible quantité d'hydrocarbures en  $C_3$ , dans l'unité de MTBE 12.

A la sortie de l'unité MTBE 12, la charge en hydrocarbures en  $C_4$ , hors de laquelle on a enlevé l'isobutylène, est envoyée par la conduite 14 dans une colonne de distillation 16.

La colonne de distillation 16 peut être de tout type connu de l'homme de métier. En général, cette colonne comprend entre 10 et 60 plateaux, et plus particulièrement entre 15 et 40 plateaux.

On introduit la charge dans le milieu de la colonne 16, à température ambiante. On récupère en tête par la conduite 18 quelques hydrocarbures en  $C_3$  et autres plus légers, ainsi que les impuretés comme le méthanol, le diméthyléther et autres encore. La température en tête de colonne est d'environ

ron 40°C.

On récupère comme produit de pied, par la conduite 20, les hydrocarbures en  $C_4$  purifiés et on les envoie au réacteur de polymérisation 22.

La colonne 16 est également munie d'un rebouilleur 24 qui fournit la chaleur nécessaire à la distillation.

Il est entendu que l'on peut introduire dans la conduite 20, dans la charge destinée à la polymérisation, une autre charge contenant notamment des hydrocarbures en  $C_3$  et provenant par exemple d'une unité de dépropanation.

La charge d'hydrocarbures en  $C_4$ , ainsi débarrassée des impuretés qu'elle contenait, est polymérisée normalement par la suite, généralement en présence d'un catalyseur usuel du type acide phosphorique sur Kieselguhr, à des températures de l'ordre de 150 à 200°C et sous une pression de l'ordre de 30 à 60 kg/cm<sup>2</sup>.

Les exemples suivants sont donnés afin d'illustrer le procédé de la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

#### Exemple 1

On a introduit une charge d'hydrocarbures en  $C_4$  provenant de l'unité de préparation de MTBE dont la composition était:

| <u>TABLEAU 1</u> | % en poids |
|------------------|------------|
| propane          | 0,2        |
| propylène        | 0,02       |
| isobutane        | 32,8       |
| n-butane         | 16,5       |
| 1-butène         | 24,7       |
| trans-2-butène   | 15,5       |
| cis-2-butène     | 9,8        |
| $C_4^+$          | 0,48       |

dans la partie médiane d'une colonne de distillation comportant 30 plateaux. La température en tête de colonne était de 41°C. Le produit distillé en tête de colonne comprenait notamment du

propane, du propylène, du diméthyléther et du méthanol.

On a récupéré au pied de la colonne une charge d'hydrocarbures en  $C_4$  dont la composition était :

|                | % en poids |
|----------------|------------|
| isobutane      | 31,6       |
| n-butane       | 17,1       |
| 1-butène       | 24,6       |
| trans-2-butène | 16,0       |
| cis-2-butène   | 10,2       |
| $C_4^+$        | 0,5        |

On a soumis cette charge ainsi purifiée à une polymérisation en présence de 100 ml d'un catalyseur à l'acide phosphorique déposé sur Kieselguhr dans les conditions suivantes :

- température : 175°C
- vitesse spatiale horaire de liquide : 1,5 heure<sup>-1</sup>
- pression : 45 kg/cm<sup>2</sup>

Dans ces conditions, le taux de conversion des butènes présents dans la charge était de 98 % au départ.

Après 150 heures de fonctionnement, le taux de conversion, calculé sur les mêmes bases, était de 97,9 %.

A titre de comparaison, on a fait passer la même charge directement dans le réacteur de polymérisation, omettant de la sorte la distillation.

On a réalisé la polymérisation selon les conditions décrites ci-dessus, et on a mesuré le taux de conversion des butènes présents dans la charge.

Au départ on avait 98 % de conversion alors qu'après 20 heures, on avait 94,9 % et après 200 heures, la conversion n'était plus que de 44 %.

Cet exemple montre clairement l'importance du traitement de purification par distillation de la présente invention.

A titre de comparaison, on a introduit une charge fraîche d'hydrocarbures en  $C_4$ , issue directement de l'unité de craquage catalytique dans la colonne de distillation et on l'a //

soumise aux conditions de distillation décrites ci-dessus, avant de l'envoyer successivement dans l'unité de préparation de MTBE et dans le réacteur de polymérisation.

La composition de la charge était

|                             | % en poids |
|-----------------------------|------------|
| propane                     | 0,7        |
| propylène                   | 0,1        |
| isobutane                   | 35,2       |
| n-butane                    | 9,6        |
| 1-butène                    | 13,0       |
| isobutylène                 | 17,5       |
| trans-2-butène              | 12,9       |
| cis-2-butène                | 8,9        |
| C <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 2,1        |

A la sortie de l'unité de préparation de MTBE, la charge appauvrie en isobutylène a été envoyée directement au réacteur de polymérisation.

La polymérisation a été réalisée dans les conditions décrites à l'exemple 1.

On a mesuré le taux de conversion des butènes de la charge et on a déterminé 92 % au départ et après 100 heures, le taux de conversion n'était plus que de 30 %.

#### Exemple 2

On a introduit une charge d'hydrocarbures en C<sub>4</sub> dont la composition est donnée au Tableau 2, dans la partie médiane d'une colonne de distillation comportant 30 plateaux. On a effectué la distillation à une température d'environ 40°C et à une pression d'environ 7 bars. La température en tête de la colonne était de 38°C. Le produit distillé en tête de la colonne comprenait notamment du propane, du propylène et du diméthyléther et du méthanol.

| <u>TABLEAU 2</u> | % en poids |
|------------------|------------|
| propane          | 0,5        |
| propylène        | 0,05       |
| isobutane        | 35,5       |
| n-butane         | 22,5       |
| 1-butène         | 18,1       |
| trans-2-butène   | 13,9       |
| cis-2-butène     | 9,4        |
| $C_4^+$          | 0,05       |

On a récupéré au pied de la colonne une charge d'hydrocarbures en  $C_4$  dont la composition était de

|                | % en poids |
|----------------|------------|
| isobutane      | 34,8       |
| n-butane       | 23,2       |
| 1-butène       | 18,3       |
| trans-2-butène | 14,1       |
| cis-2-butène   | 9,5        |
| $C_4^+$        | 0,1        |

Après ce traitement, on a mélangé cette charge avec une charge d'hydrocarbures en  $C_3$ , avant de les introduire dans le réacteur de polymérisation. La nouvelle charge était constituée par 80 % de la charge des hydrocarbures en  $C_4$  et par 20 % des hydrocarbures en  $C_3$ .

La nouvelle charge avait la composition suivante :

|                | % en poids |
|----------------|------------|
| propane        | 6,1        |
| propylène      | 13,9       |
| isobutane      | 27,8       |
| n-butane       | 18,6       |
| 1-butène       | 14,6       |
| trans-2-butène | 11,3       |
| cis-2-butène   | 7,6        |
| $C_4^+$        | 0,1        |

On a polymérisé cette charge dans le réacteur de polymérisation en présence de 100 ml d'un catalyseur basé sur de l'acide phosphorique déposé sur Kieselguhr, et dans les conditions opératoires décrites à l'exemple 1. //

Dans ces conditions, la conversion des oléfines présentes dans la charge était de 93 % au départ.

Après 200 heures de fonctionnement, la conversion, calculée sur la même base, était de 91 %.

Cet exemple montre que l'addition d'hydrocarbures en  $C_3$  à la charge traitée, ce qui est usuel, n'influence ni la vie ni l'activité du catalyseur.

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

---

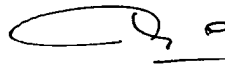
- 1) Procédé de purification de charbes d'hydrocarbures en  $C_4$  appauvries en isobutylène provenant de la fabrication de MTBE obtenu à partir d'une charge d'hydrocarbures en  $C_4$  et de méthanol, caractérisé en ce que l'on soumet la charge sortant de l'unité de MTBE à une distillation.
  - 2) Procédé de purification de charges d'hydrocarbures en  $C_4$  appauvries en isobutylène provenant de la fabrication de MTBE obtenu à partir d'une charge d'hydrocarbures en  $C_4$  et de méthanol, caractérisé en ce que l'on introduit la charge dans la partie médiane d'une colonne de distillation comportant entre 10 et 60 plateaux, et que l'on réalise la distillation à une température comprise entre 10 et 100°C et à une pression comprise entre 1 et 20 bars.
  - 3) Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la colonne de distillation comporte entre 15 et 40 plateaux, et que l'on réalise la distillation à une température comprise entre 20 et 60°C et à une pression comprise entre 4 et 10 bars. //
- 
- 

- 4) Charges d'hydrocarbures en  $C_4$  purifiées selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 3. */s/*

---

Bruxelles, le 13 décembre 1965

Par Pon de la Société dite LABOFINA S.A.



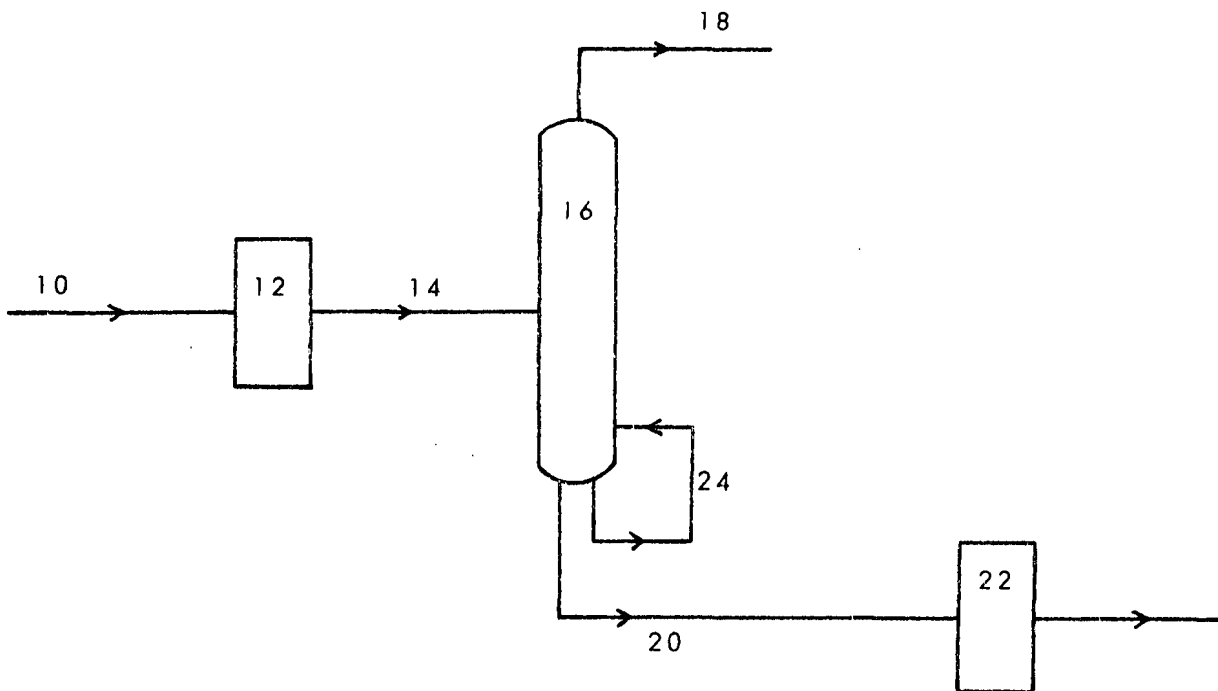


FIGURE 1

Bruxelles, le 13 décembre 1985,  
Par P<sup>on</sup> de la Société dite LABOFINA S.A.