

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 23065

(54) Procédé d'obtention conjointe de butène-1 de haute pureté, de supercarburant et de combustible pour carburéacteur.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 11/08, 2/08; C 10 L 1/04.

(22) Date de dépôt..... 8 décembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 10-6-1983.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. — FR.

(72) Invention de : Bernard Juguin, Jean Cosyns et Jean Miquel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

La présente invention concerne un procédé d'obtention conjointe de butène 1 de haute pureté supérieure à 99 %, de supercarburant, et de combustible pour carburéacteur, procédé rendu possible par une combinaison judicieuse de plusieurs étapes. La charge initiale est en général une coupe oléfinique "C₄" en provenance d'une zone de craquage à la vapeur.

Le procédé selon l'invention est adapté pour les pétrochimistes possédant une unité de craquage à la vapeur d'eau, et permet de mieux valoriser les coupes butènes qui, le plus souvent sont excédentaires.

Le procédé selon l'invention permet en particulier de récupérer :

- 1) du butène-1 de haute pureté avec des rendements très élevés, puisque la teneur en butène-1 à la sortie du procédé est très nettement supérieure à celle du butène-1 initialement présent dans la charge de départ,
- 2) du supercarburant de bonne qualité et
- 3) du combustible pour carburéacteur également de bonne qualité.

Le procédé selon l'invention est un perfectionnement du procédé décrit dans la demande de brevet français 81/10512 du 25 Mai 1981.

Le procédé selon l'invention est conçu de façon à ce que :

- a) la charge fraîche, constituée essentiellement d'une coupe C₄ oléfinique, qui généralement, à ce stade,

renferme de l'isobutane, du n-butane, du butène-1, des butènes-2, de l'isobutène et éventuellement du butadiène (en général moins de 2 % et de préférence moins de 0,7 % en poids de butadiène), est en premier lieu envoyée dans une zone éventuelle de séchage, séchage réalisé de façon conventionnelle, par exemple par passage de la coupe sur un tamis moléculaire, (de préférence un tamis de type 3 A). Ensuite, cette charge fraîche est soumise à une polymérisation-dismutation au cours de laquelle d'une part l'isobutène de la dite coupe est transformé en partie au moins en une essence (dimères et trimères de l'isobutène), et d'autre part l'essence ainsi produite est soumise au moins en partie à une réaction partielle de dismutation de façon à recueillir une coupe type base pour carburéacteur (mélange de trimères et tétramères de l'isobutène) et des butènes-2 et surtout du butène-1,

b) l'effluent soutiré de la zone de polymérisation-dismutation de l'étape (a), est soumis à un fractionnement au cours duquel on recueille d'une part un mélange (α) d'essence et de base pour carburéacteur, et d'autre part une fraction (β) essentiellement constituée d'isobutane, de n-butane, de butène-1, de butènes-2, d'une légère portion d'isobutène (généralement inférieure à 5% et de préférence à 2 % en poids), et d'une mineure quantité de butadiène (généralement inférieure à 2000 parties par millions et de préférence à 500 parties par million).

- 5 c) la fraction (β) obtenue à l'étape (b) est envoyée dans une zone de polymérisation sélective dite polymérisation de finition, dans laquelle plus de 90 % de l'isobutène résiduel est transformé en essence, en ne transformant en essence qu'une faible portion de butène-1 et de butènes-2 présents dans la fraction (β),
- 10 d) l'effluent soutiré de la zone dite polymérisation de finition effectuée à l'étape (c) est soumis à un fractionnement au cours duquel on recueille d'une part une coupe (γ) constituée en majeure partie d'essence (ou supercarburant) renfermant notamment un mélange de dimères et de trimères de l'isobutène et des butènes-1 et -2, et d'autre part une fraction
- 15 (δ) essentiellement constituée d'isobutane, de n-butane, de butène-1, de butènes-2, d'une portion mineure d'isobutène (généralement inférieure à 0,3 % et de préférence à 0,15 % en poids), et de traces de butadiène (généralement inférieures à 100 parties par million en poids).
- 20 e) la coupe (γ) issue de l'étape (d) est ensuite envoyée dans une zone d'hydrogénation dite sélective de manière à ce que sa teneur en butadiène soit amenée au maximum à 10 parties par million en poids par rapport au butène-1 de la coupe (δ),
- 25 f) l'effluent de l'étape d'hydrogénation sélective (e), est envoyée dans une zone de déisobutanisation en vue d'éliminer au moins la majeure partie de l'isobutane qu'il contenait.
- 30 g) la dite fraction ainsi déisobutanisée est soumise à un fractionnement au cours duquel on recueille, d'une part une coupe (ϵ) renfermant en majeure

- partie des butènes-2 et du n-butane, et d'autre part une fraction constituée d'au minimum 99 % en poids de butène-1, cette coupe butène-1 convenant parfaitement pour être utilisée, notamment, directement en tant que comonomère dans la production de polyéthylène haute densité, le procédé selon l'invention, étant ensuite caractérisé en ce que :
- 5 h) la dite coupe (E) renfermant en majeure partie des butènes-2 et du n-butane, issue de l'étape (g), est envoyée dans une zone d'isomérisation dans laquelle une partie au moins de ces butènes-2 est isomérisée en isobutène et en butène-1, sans toucher à la majeure partie du n-butane, (une faible partie de la coupe (E) est transformée par craquage en éthane, éthylène et propène, une autre faible partie est transformée en isobutane et n-butane par une réaction de transfert d'hydrogène, et une autre partie également faible des butènes-2 de la coupe (E) est transformée en essence).
- 10 15 20 i) le produit issu de la zone d'isomérisation de l'étape (h), est envoyé d'abord dans une première colonne de fractionnement, au sommet de laquelle on soutire une coupe contenant principalement de l'éthane, de l'éthylène et du propène et au fond de laquelle on recueille une fraction contenant principalement du butène-1, des butènes-2, de l'isobutène, des traces d'isobutane, du n-butane et une faible proportion d'essence, cette dernière fraction étant alors envoyée ensuite dans une deuxième
- 25 30 colonne de fractionnement, au fond de laquelle on recueille la faible fraction d'essence, et au

sommet de laquelle on soutire un mélange renfermant du butène-1, de l'isobutène, des butènes-2, et du n-butane, (avec une très faible quantité d'isobutane)

- 5 j) le dit mélange obtenu à l'étape précédente étant
envoyé dans une colonne de distillation extractive
de manière à éliminer en tête la majeure partie de
l'isobutane et du n-butane (qui sinon auraient
tendance à s'accumuler dans le circuit), la fraction
10 recueillie au fond de la colonne de distillation
extractive par solvant (et qui, à ce stade, renferme
essentiellement du butène-1, de l'isobutène, des
butènes-2 et une faible quantité de n-butane) est
recyclée à l'entrée du sécheur éventuel, ou tout au
15 moins à l'entrée de la zone de polymérisation-dis-
mutation, où elle est ainsi mélangée avec la charge
fraîche, et
- k) le dit mélange (α) d'essence et de base pour carbu-
réacteur, issu de l'étape (b), est combiné d'une
20 part avec l'essence obtenue au fond de la deuxième
colonne de fractionnement de l'étape (i) et d'autre
part avec la coupe (α) obtenue à l'étape (d), le
mélange subséquent étant envoyé dans une zone de
fractionnement, en tête de laquelle on recueille un
25 supercarburant qui peut être envoyé au pool essence,
et au fond de laquelle, on recueille un produit qui
est éventuellement soumis au moins en partie à une
hydrogénation totale, à l'issue de laquelle on
récupère un combustible pour carburéacteur dont les
30 qualités sont excellentes.

Au cours de la réaction de polymérisation-dismutation de l'étape (a), l'isobutène est converti essentiellement en une essence constituée essentiellement de dimères, et trimères de l'isobutène. Dans cette zone dite de polymérisation-dismutation, les conditions sont telles que l'isobutène réagit, jusqu'à des taux de conversion supérieurs à 95 %, en poids, tandis que, non seulement les butènes-1 et -2 ne sont pas transformés, mais leur concentration se trouve augmentée par la réaction de dismutation d'une partie de l'essence formée à partir de l'isobutène. Au cours de la dismutation, l'on observe également la production de tétramères de l'isobutène.

Dans la zone dite de polymérisation de finition, l'isobutène et une partie des butènes-1 et -2, sont convertis en dimères et trimères de l'isobutène.

Dans cette zone dite de polymérisation de finition, les conditions sont telles que l'isobutène réagit jusqu'à des taux de conversion supérieurs à 90 % en poids tandis que les conversions globales des butènes normaux (butène-1 et butènes-2 cis et trans), restent inférieures ou égales à 10 % en poids et de préférence inférieures à 7 %.

Les réactions de polymérisation-dismutation sont effectuées en phase liquide, en présence d'un catalyseur acide disposé par exemple sous forme d'un lit fixe, à une température d'environ 10 à 120°C, sous une pression de 0,3 à 10 MPa (de préférence, la température est d'environ 30 à 80°C et la pression est de 0,5 à 3 MPa), avec un débit

d'hydrocarbures liquides (vitesse spatiale) d'environ 0,05 à 2 volumes par volume de catalyseur et par heure.

La réaction dite de polymérisation de finition est également effectuée en phase liquide, en présence d'un catalyseur acide disposé par exemple sous forme d'un lit fixe, à une température d'environ 30 à 200°C, sous une pression d'environ 0,5 à 20 MPa (de préférence, la température est d'environ 50 à 150°C et la pression est de 1 à 10 MPa), avec un débit d'hydrocarbures liquides (vitesse spatiale) d'environ 0,2 à 4 volumes par volume de catalyseur et par heure.

La réaction dite d'isomérisation de l'étape h est effectuée en phase gazeuse de préférence en présence de vapeur d'eau, avec un catalyseur disposé en lit fixe ou en lit mobile ou expansé ou en lit fluidisé, à une température d'environ 400 à 600°C sous une pression d'environ 0,01 à 2 MPa (de préférence, la température est d'environ 460 à 530°C, et la pression de 0,1 à 0,5 MPa), avec un débit d'hydrocarbures liquides (vitesse spatiale) d'environ 0,5 à 4 volumes par volume de catalyseur et par heure, le rapport molaire vapeur d'eau/hydrocarbures étant compris entre 0,2 et 2. Dans cette zone d'isomérisation, on convertit, de préférence, au moins 40 % (ou mieux 45 %) des butènes-2 en isobutène et en butène-1, tandis qu'au moins 80 % et de préférence 90 % du n-butane ne sont pas touchés.

Pour les réactions de polymérisation-dismutation et de polymérisation de finition, les catalyseurs de nature acide sont choisis parmi les silice-alumines, les silice-magnésies, les bore-alumines, l'acide phosphorique sur

kieselgurh ou sur silice ou sur quartz, et parmi des catalyseurs du type "acide phosphorique solide", c'est-à-dire un catalyseur constitué d'une manière siliceuse à grand pouvoir absorbant imprégnée d'une proportion élevée d'acide phosphorique, des mélanges de gel d'alumine et de thorine co-précipités ou non, avec éventuellement des additions d'oxyde de chrome, d'oxyde de zinc, ou d'un métal équivalent. On peut encore choisir des catalyseurs obtenus par traitement d'alumine de transition au moyen d'un dérivé acide du fluor, avec éventuellement addition d'un ester silicique. De préférence, on utilise une silice alumine dont la teneur en silice est comprise entre 60 et 95 % en poids et de préférence entre 70 et 90 %, renfermant éventuellement entre 0,1 et 5 % en poids d'oxyde de chrome et/ou d'oxyde de zinc. La présence d'oxyde de chrome est préférée pour la polymérisation-dismutation, celle d'oxyde de zinc pour la polymérisation de finition.

Pour la réaction d'isomérisation de l'étape (h), on choisit, de préférence, des catalyseurs fluorés obtenus par exemple par traitement d'une alumine de transition au moyen d'un dérivé du fluor, par exemple l'acide fluorhydrique, le fluorure d'ammonium, l'acide fluorosilicique, l'acide fluoroborique, les composés fluoro organiques, ainsi qu'il est décrit dans la demande de brevet français n° 80/10783 du 13 mai 1980.

La réaction d'hydrogénation sélective du butadiène (dans l'étape (e)) est effectuée, par exemple, en présence d'un catalyseur disposé par exemple sous forme d'un lit fixe, le dit catalyseur étant constitué par des

métaux ou des associations de métaux hydrogénant déposés sur un support sensiblement neutre, par exemple le catalyseur LD 271 commercialisé par la Société PROCATALYSE. La température de réaction est généralement comprise entre 10 5 et 100°C, sous une pression de 0,1 à 3 MPa (de préférence, la température est d'environ 20 à 60°C et la pression est de 0,5 à 1,5 MPa), avec un débit d'hydrocarbures liquides (vitesse spatiale) d'environ 2 à 20 volumes par volume de catalyseur et par heure, le rapport molaire Hydrogène/buta-10 diène à l'entrée du réacteur étant compris entre 0,5 et 5.

La réaction éventuelle d'hydrogénation de la base type combustible pour carburéacteur (étape k) est effectuée, en présence d'un catalyseur disposé par exemple sous forme d'un lit fixe, le dit catalyseur étant constitué par un 15 métal hydrogénant déposé sur un support sensiblement neutre, par exemple le catalyseur LD 265 commercialisé par la Société PROCATALYSE. La température de réaction est généralement comprise entre 150 et 400°C, sous une pression de 2 à 10 MPa (de préférence la température est d'environ 220 à 20 300°C et la pression de 4 à 6 MPa), avec un débit d'hydrocarbures liquides (vitesse spatiale) d'environ 1 à 5 volumes par volume de catalyseur et par heure, le rapport molaire Hydrogène/Hydrocarbures à l'entrée du réacteur étant compris entre 2 et 10.

25 La distillation extractive par solvant de l'isobutane et du n-butane est effectuée en présence de solvants choisis par exemple dans le groupe constitué par l'acétonitrile, le diméthylformamide et la n-méthylpyrrolidone. La température est généralement comprise entre -10°C et 30 220°C (de préférence entre 50° et 180°C) et la pression de

0,1 à 1 MPa (de préférence entre 0,3 et 0,7 MPa). Le taux de solvant est plus particulièrement compris entre 1 et 10 en poids (de préférence entre 2 et 6 en poids).

La figure unique illustre l'invention :

5 La charge oléfinique C_4 est introduite par la conduite 1 dans une zone facultative de séchage 2, d'où elle est soutirée par la conduite 3 dans la zone de polymérisation-dismutation 4. L'effluent de la zone de polymérisation-dismutation est acheminé par la conduite 5 dans la zone de fractionnement 6. Par la conduite 11, on recueille
10 essentiellement un mélange de dimères, trimères et tétramères de l'isobutène, c'est-à-dire un mélange de supercarburant et de base pour carburéacteur. Par la conduite 7, on soutire une fraction renfermant généralement, à ce stade,
15 de l'isobutane, du n-butane, du butène-1, des butènes-2, un peu d'isobutène et une quantité mineure de butadiène, et que l'on envoie dans la zone 8 de polymérisation de finition. L'effluent de la zone de polymérisation de finition est acheminé par la conduite 9 dans la zone de fractionnement
20 10. Par la conduite 13, on recueille un mélange de dimères et de trimères de l'isobutène, du butène-1 et des butènes-2, c'est-à-dire un supercarburant que l'on mélange par la conduite 40, dans la conduite 14 avec la coupe supercarburant base pour carburéacteur venant de la conduite 11.

25 Par la conduite 12, on soutire généralement, à ce stade, de l'isobutane, du n-butane, du butène-1, des butènes-2, un tout petit peu d'isobutène et de traces de butadiène, que l'on envoie dans la zone d'hydrogénation sélective 20. L'effluent de la zone d'hydrogénation sélec-

tive, est envoyé par la conduite 21 dans la zone 22 de déisobutanisation d'où l'on soutire en tête, par la conduite 23, de l'isobutane et du butène-1 ainsi qu'un peu de butènes-2 et d'isobutène ; en fond de colonne, par la conduite 24, on recueille un mélange renfermant essentiellement du butène-1 et des butènes-2. Le mélange de la conduite 24 est fractionné dans la zone de superfractionnement 25. On obtient ainsi, d'une part, par la conduite 26, du butène-1 accompagné de traces d'isobutane et d'isobutène, (la teneur en butène-1 de cette fraction renferme au moins 99 % en poids de butène-1), et d'autre part, par la conduite 27, un mélange contenant principalement du n-butane, des butènes-2 et une faible quantité de butène-1 ; ce dernier mélange est ensuite envoyé dans une zone d'isomérisation 28. Le produit issu de la zone d'isomérisation est envoyé par la colonne 29 vers une première colonne de fractionnement 30 ; en tête de cette colonne, on soutire par la conduite 31 une fraction renfermant essentiellement de l'éthane, de l'éthylène et surtout du propène, cette fraction pouvant être utilisée comme combustible, ou pour un usage pétrochimique ; au fond de la colonne 30, on recueille un produit renfermant principalement de l'isobutane, du n-butane, du butène-1, de l'isobutène, des butènes-2 et de l'essence, ce produit étant envoyé par la conduite 32 vers une deuxième colonne de fractionnement 33. En fond de cette colonne, on recueille une essence qui est envoyée par la conduite 34 vers la conduite 13 pour être mélangée dans la conduite 40 avec l'essence provenant, par la conduite 13, de la zone de fractionnement 10, le mélange subséquent étant à son tour mélangé avec le polymérisat de la conduite 11 issu de la zone de fractionnement 6. En tête de la colonne 33, on soutire un

produit contenant principalement de l'isobutane, du n-butane, du butène-1, de l'isobutène et des butènes-2 ; ce produit est envoyé par la conduite 35 vers une zone de distillation extractive 36. En tête de cette zone de distillation
5 extractive, on soutire, par la conduite 37, un produit renfermant principalement de l'isobutane et surtout du n-butane. En fond de la zone de distillation extractive, on recueille une fraction renfermant essentiellement du butène-1, de l'isobutène et des butènes-2, la dite fraction
10 étant ensuite recyclée, par les conduites 38 et 41, à l'entrée de la zone de séchage 2 (ou de la zone 4), où elle est mélangée avec la charge fraîche (A noter qu'en fond de la colonne de distillation extractive, on recueille généralement les butènes et l'isobutène dans le solvant d'extrac-
15 tion. Le solvant est éliminé par distillation simple, par entraînement (strippage) ou par réextraction au moyen d'un solvant auxiliaire non-miscible tel qu'un hydrocarbure paraffinique facilement séparable par distillation des butènes et de l'isobutène).

20 Les essences des conduites 13 et 34, en mélange dans la conduite 40, et le polymérisat de la conduite 11 sont envoyés ensemble, par la conduite 14, vers une zone de fractionnement 15. En tête de cette colonne, on soutire, essentiellement, par la conduite 16, un supercarburant qui
25 peut être envoyé vers le pool essence. En fond de colonne, on recueille par la conduite 17, un mélange de trimères et de tétramères de l'isobutène, c'est-à-dire une base pour carburéacteur qui peut être dirigé vers une zone d'hydrogénation totale ou partielle 18, l'hydrogène nécessaire étant
30 introduit par la conduite 39 ; à la sortie de cette zone d'hydrogénation, on recueille, par la conduite 19, un

combustible pour carburéacteur de grande qualités.

Exemple : Le bilan matière dans les diverses sections de l'unité globale est présenté sur le tableau I.

On traite 100 kg d'une charge de composition pondérale
5 suivante :

	isobutane	:	1,3	
	n-butane	:	6,4	
	butène-1	:	27,9	
	isobutène	:	49,6	
10	butènes 2	:	14,5	
	butadiène-1,3	:	0,3	
			<hr/>	
			100	

A l'issue du procédé, l'on obtient les productions nettes suivantes :

15	- butène-1 (pureté 99,6)	:	42,5	Kg
	- supercarburant	:	31,1	Kg
	- combustible pour carbu- réacteur	:	7,2	Kg

TABLEAU I

2517668

BILAN MATIERE DANS LES DIVERSES SECTIONS DE L'UNITE

Numéros des conduites de la figure	1	3	7	11	12	13	23	26	27	31	34	37	38	16	39	19
Hydrogène																
éthane										0,02						
éthylène										0,10						
propène										0,77						
isobutane	0,90	0,90	2,03		2,68		2,55	0,13	-			0,06			0,05	
n butane	4,42	5,04	7,07		7,47		-	-	7,47			7,06	0,62			
butène-1	19,28	26,05	33,84		32,30		1,58	29,25	1,47	0,09		0,06	6,77			
isobutène	34,27	41,92	1,22		0,10		0,07	0,03	-	28 ppm		0,07	7,65			
butènes-2	10,03	25,87	33,43		31,40		0,69		30,71			0,15	15,84			
butadiène 1-3	0,21	0,22	0,02		30ppm		-	-	-				0,01			
polymérisat				22,39												
essence						3,66					0,38			21,50		
combustible pour carbu-réacteur																4,98
Total	69,11	100	77,61	22,39	73,95	3,66	4,89	29,41	39,65	0,98	0,38	7,40	30,89	21,50	0,05	2517668

La pureté du butène-1 est de 99,5 % ; il peut donc être utilisé comme comonomère dans la production de polyéthylène haute densité.

L'indice d'octane du supercarburant est le
5 suivant :

RON clear = 100

Le combustible pour carburéacteur est de très bonne
qualité :

10 point de cristallisation : $< - 65^{\circ}\text{C}$
point de fumée : 33 mm

Les conditions opératoires dans cet exemple sont
les suivantes :

La charge est séchée (zone 2) sur un tamis moléculaire 3 A.

15 La zone de polymérisation-dismutation 4 fonctionne à 50°C , sous 2 MPa, avec une VVH de 0,3, en présence d'un catalyseur qui est une silice alumine à 85 % en poids de silice, à laquelle on a, en outre, ajouté du nitrate de chrome, de manière à introduire dans le catalyseur 0,3 % en
20 poids de Cr_2O_3 . La zone de polymérisation de finition 8 fonctionne à 50°C , sous 2 MPa, avec une VVH de 0,5 en présence d'un catalyseur qui est une silice alumine à 85 % en poids de silice, à laquelle on a ajouté en outre 0,25 % en poids d'oxyde de zinc sous forme de nitrate de zinc. La
25 zone d'hydrogénation 18 fonctionne à 290°C , sous 5 MPa, avec une VVH de 2 et un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures égal à 5/1 en présence d'un catalyseur d'hydrogénation à 0,3 % en poids de palladium sur une alumine de surface $70 \text{ m}^2/\text{g}$. La zone d'hydrogénation sélective 20

fonctionne à 40°C, sous 1 MPa, avec une VVH de 10 et un rapport hydrogène/butadiène égal à 2 moles/1 mole en présence d'un catalyseur qui est une alumine de surface 15 m²/g renfermant 0,2 % en poids de palladium et 0,2 % en 5 poids d'argent. Le déisobutaniseur 22 est constitué de deux colonnes en série de 65 plateaux chacune. L'isomérisation dans la zone 28 est effectuée, en présence de vapeur d'eau, à 450°C sous 0,1 MPa, avec une VVH égale à 2 et un rapport molaire H₂O/HC égal à 1,30 et en présence d'un catalyseur 10 utilisé sous forme de billes d'alumine (de type 8 cubique) de 1 à 2 mm de diamètre, possédant les caractéristiques suivantes :

	densité	:	1,23
	densité structurale	:	3,27
15	volume poreux total	:	0,57 cm ³ /g
	surface spécifique	:	200 m ² /g

et ayant la composition suivante :

	teneur en métaux alcalins inférieure à 100 p.p.m. (poids)
20	teneur en métaux alcalino-terreux inférieure à 300 p.p.m. (poids)
	teneur en poids en fluor : 1 %

La colonne de distillation extractive 36 comporte 60 plateaux. Le solvant utilisé est le diméthylformamide qui 25 est envoyé dans la colonne à 8 étages du sommet, avec un débit égal à 4,2 fois celui de l'alimentation. Les vapeurs de têtes sont condensées et la moitié du condensat est recyclée en tête de colonne, en tant que reflux, tandis que l'autre moitié du condensat est évacuée du système.

Exemple comparatif

On a répété l'exemple précédent, mais en l'absence de la section d'isomérisation 28, de ses dispositifs connexes (colonnes de fractionnement 30 et 33) et de la 5 colonne 36 de distillation extractive, et sans effectuer en conséquence, les recyclages des conduites 13, 34 et 38.

A partir de 100 Kg de charge dont la composition est donnée dans l'exemple précédent, on obtient les productions nettes suivantes :

10	butène-1 (pureté 99,4 %)	:	32,84 Kg
	supercarburant	:	24,38 Kg
	combustible pour carburéacteur:		5,88 Kg

d'où l'avantage d'opérer selon le procédé de l'invention.

REVENDECATIONS

1/ Procédé d'obtention conjointe de butène-1 de haute pureté, de supercarburant et de combustible pour carburéacteur, à partir d'une coupe C_4 oléfinique, et qui consiste en ce que :

- 5 (a) une charge fraîche, constituée essentiellement d'une coupe C_4 oléfinique renfermant de l'isobutane, du n-butane, du butène-1, des butènes-2, de l'isobutène et moins de 2 % en poids de butadiène, est soumise à une polymérisation-dismutation, dans une zone (4),
- 10 effectuée en phase liquide, au cours de laquelle d'une part l'isobutène de la dite coupe est essentiellement transformé au moins en partie par isomérisation en une essence, en une coupe de type base pour carburéacteur, et en butène-1 et butènes-2,
- 15 (b) l'effluent soutiré de la zone de polymérisation-dismutation (4) est soumis à un fractionnement, dans la zone (6) au cours duquel on recueille d'une part un mélange (α) d'essence et de base pour carburéacteur et d'autre part une fraction (β)
- 20 essentiellement constituée d'isobutane, de n-butane, de butène-1, de butènes-2, de moins de 5 % en poids d'isobutène et de moins de 2000 ppm en poids de butadiène,
- 25 (c) la fraction (β) obtenue à l'étape (b) est envoyée dans une zone (8) de polymérisation sélective dite polymérisation de finition, dans laquelle 90 % au moins, en poids, de l'isobutène qu'elle renferme

sont transformés en essence, la réaction de polymérisation sélective étant effectuée en phase liquide, les conversions globales des butènes-2 et du butène-1 restant inférieures ou égales à 10 % en poids,

5

(d) l'effluent de la zone de polymérisation de finition est soumis à un fractionnement (zone (10)) au cours duquel on recueille d'une part une fraction (γ) constituée en majeure partie d'essence, renfermant notamment des dimères et des trimères de l'isobutène et des butènes-1 et -2, et d'autre part une fraction (δ) essentiellement constituée d'isobutane, de n-butane, de butène-1, de butènes-2, de moins de 0,3 % en poids d'isobutène et de moins de 100 ppm en poids de butadiène,

10

15

(e) la fraction (δ) issue de l'étape (d) est envoyée dans une zone (20) d'hydrogénation sélective de manière à réduire sa teneur en butadiène à moins de 10 parties par million en poids par rapport au butène-1 présent dans la fraction (δ),

20

(f) l'effluent de l'étape (e) est envoyé dans une zone (22) de déisobutanisation en vue d'éliminer au moins la majeure partie de l'isobutane qu'il contenait,

(g) la fraction ainsi déisobutanisée est soumise à un fractionnement, dans la zone (25), au cours duquel on recueille, d'une part, une coupe(ξ) renfermant en majeure partie des butènes-2 et du n-butane et d'autre part une fraction constituée d'au moins 99 % en poids de butène-1, le procédé étant caractérisé en ce que, ensuite,

25

30

- (h) la dite coupe (c) renfermant en majeure partie des butènes-2 et du n-butane, issue de l'étape (g) est envoyée par une conduite (27), dans une zone d'isomérisation (28) dans laquelle une partie au moins de ces butènes-2 est isomérisée en isobutène et en butène-1, sans toucher à la majeure partie du n-butane,
- (i) le produit issu de la zone d'isomérisation de l'étape (h) est envoyé d'abord dans une zone (30) de fractionnement, au fond de laquelle on recueille une fraction contenant principalement du butène-1, des butènes-2, de l'isobutène, de l'isobutane, du n-butane et de l'essence, cette fraction étant envoyée dans une zone (33) de fractionnement au fond de laquelle on recueille l'essence et au sommet de laquelle on soutire un mélange renfermant notamment de l'isobutène, du butène-1, des butènes-2, et de l'isobutane,
- (j) le dit mélange obtenu à l'étape précédente, au sommet de la zone (33) de fractionnement, est envoyé dans une zone (36) de distillation extractive par solvant de façon à recueillir un mélange renfermant notamment de l'isobutène, du butène-1 et des butènes-2 que l'on recycle vers l'entrée de la zone (4) de polymérisation-dismutation et
- (k) le mélange (x) d'essence et de base pour carburéacteur, issu de l'étape (b), est combiné d'une part avec l'essence obtenue en fond de la zone (33) de fractionnement de l'étape (i) et d'autre part avec la fraction (y) obtenue à l'étape (d), le mélange subséquent étant envoyé dans une zone (15) de

fractionnement en tête de laquelle on recueille un supercarburant et en fond de laquelle, on recueille un combustible pour carburéacteur.

- 2/ Procédé selon la revendication 1 dans lequel le combustible pour carburéacteur obtenu à l'étape (k) est soumis ensuite à une hydrogénation.
- 3/ Procédé selon la revendication 1 dans lequel, au cours de l'étape (h) la dite partie des butènes-2 est isomérisée en présence de vapeur d'eau, le rapport molaire vapeur d'eau/hydrocarbures étant compris entre 0,2 et 2.
- 4/ Procédé selon la revendication 3 dans lequel, en outre, on isomérisé les butènes-2 en présence d'un catalyseur à base d'une alumine fluorée.
- 5/ Procédé selon l'une des revendications 3 et 4 dans lequel, au cours de l'isomérisation, on convertit au moins 40 % des butènes-2 en isobutène et en butène-1, tandis que 80 % au moins du n-butane ne sont pas touchés.
- 6/ Procédé selon la revendication 5 dans lequel, on convertit au moins 45 % des butènes-2, tandis qu'au moins 90 % du n-butane ne sont pas touchés.

