



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1000871A4

NUMERO DE DEPOT : 8701501

Classif. Internat.: C07C

Date de délivrance : 25 Avril 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 30 Décembre 1987 à 14h40
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : LABOFINA S.A.
rue de l'Industrie 52, 1040 Bruxelles(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : LEYDER F., c/o Labofina S.A., Zone Industrielle C, 6520 Feluy

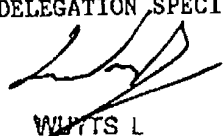
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DES ACETYLENIQUES.

INVENTEUR(S) : Guy L.G. Debras, rue Champ de la Chapelle 12, 6310 Les-Bons-Villiers (BE); Georges E.M.J. De Clippeleir, Petrus Huysegomstraat 5, 1600 Sint-Pieters-Leeuw (BE); Raymond M. Cahen, avenue Commandant Lothaire 21, 1040 Bruxelles (BE); Jacques F. Grootjans, Neerijsesteenweg 39, 3061 Leefdael (BE)

Priorité(s) 30.12.86 GB GBA 8631017

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 25 Avril 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :


W. L. L.
Directeur

PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DES ACETYLENIQUES

La présente invention concerne un procédé amélioré pour éliminer les alcynes de courants d'hydrocarbures liquides, avec un minimum de perte des diènes conjugués qui y sont présents. Plus précisément, l'invention concerne l'hydrogénation sélective des alcynes présents dans les fractions en C₄ riches en 1,3-butadiène provenant des unités de craquage à la vapeur d'eau et utilisées principalement pour la production de caoutchouc synthétique.

La polymérisation de 1,3-butadiène pour la production de caoutchouc synthétique est un procédé industriel important, quelque 10 millions de tonnes étant produites par an. Typiquement, les charges de départ utilisées contiennent une proportion majeure de 1,3-butadiène et de butènes, mais elles contiennent aussi des quantités importantes d'alcynes (également appelés carbures acétyléniques), principalement de vinylacétylène. Etant donné que les carbures acétyléniques se comportent comme des poisons pour les catalyseurs dans la polymérisation, ils doivent être éliminés aussi complètement que possible. En conséquence, on a l'habitude d'hydrogéner sélectivement les composés acétyléniques, tout en essayant d'éviter ou de limiter les pertes de 1,3-butadiène.

Les exigences de sélectivité imposées au traitement sont élevées, car toutes les autres réactions doivent être

évitées ou inhibées dans toute la mesure du possible. Ces réactions comprennent évidemment l'hydrogénation du 1,3-butadiène et des butènes, mais aussi les réactions de polymérisation qui réduisent la longévité du catalyseur. Des régénérations du catalyseur sont possibles, mais leur fréquence est un facteur économique important, sans compter qu'elles sont à l'origine de modifications du catalyseur et, le cas échéant, de ruptures mécaniques des pastilles de catalyseur, conduisant à un surcroît de la chute de pression à travers le lit.

Il est connu depuis longtemps de procéder à l'hydrogénation sélective à haute température en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur de cuivre-nickel sur un support de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Toutefois, de tels procédés sont abandonnés de plus en plus, car le catalyseur doit être remplacé ou régénéré fréquemment tandis que les pertes de 1,3-butadiène et la concentration résiduelle de carbures acétyléniques sont maintenant considérées comme trop importantes.

Le brevet US 4 493 906 décrit un catalyseur pour l'élimination de carbures acétyléniques de courants d'hydrocarbures liquides, ce catalyseur se composant essentiellement de Cu métallique finement divisé, dispersé sur une alumine gamma bien définie (qui peut contenir jusqu'à 35% en poids d'alumine alpha). L'alumine gamma utilisée a une aire de surface de 68 à 350 m^2/g ; 40 à 98% des pores ont un diamètre de 4 à 12 nm et 2 à 25% ont un diamètre compris entre 100 et 1000 nm. Le support a une pureté élevée, avec moins de 0,15% en poids de silicium sous forme de SiO_2 et moins de 0,15% en poids de Na sous forme de Na_2O . Il est prétendu que le catalyseur du brevet US 4 493 906 laisse 0 ppm de carbures acétyléniques lorsqu'il est utilisé à 68°C environ et avec une VSHL (vitesse spatiale horaire du liquide) inférieure à 1. Toutefois, la durée de cycle correspondante n'est que de 5% jours; au bout de 6 jours, 100 ppm environ de carbures

acétyléniques sont détectés dans l'effluent. Il va de soi qu'avec des valeurs plus élevées de la VSHL, la durée de cycle serait encore plus courte ou l'élimination des carbures acétyléniques ne serait pas complète.

Un autre type de catalyseurs est à base de palladium. Le palladium est, parmi les métaux du groupe VIII, le métal le plus actif et le plus sélectif pour l'hydrogénation de carbures acétyléniques. Toutefois, il est connu dans la technique qu'on se heurte à deux types de difficultés opératoires :

- on observe des pertes de 1,3-butadiène, même à un taux modéré de conversion des alcynes; et
- des pertes de palladium réduisent souvent la longévité du catalyseur,

selon ce qui est clairement exposé dans Hydrocarbon Processing, mars 1985, p. 52.

A mesure que le temps passe, la sévérité des conditions du craquage à la vapeur d'eau augmente et les fractions brutes en C_4 contiennent donc des concentrations croissantes d'alcynes, jusqu'à 1% en poids ou même davantage. D'autre part, les exigences concernant la concentration de carbures acétyléniques dans l'effluent de l'hydrogénation sélective deviennent de plus en plus sévères. Il existe donc un besoin dans la technique d'un procédé amélioré pour l'élimination des alcynes de courants d'hydrocarbures liquides, avec un minimum de perte des diènes conjugués qui y sont présents.

Le procédé de la présente invention pour l'hydrogénation sélective des alcynes présents dans des fractions en C_4 riches en 1,3-butadiène en présence d'un catalyseur à base de palladium comprend les opérations consistant :

- (1) à se procurer une fraction en C_4 riche en 1,3-butadiène;

(ii) à faire passer cette fraction par écoulement goutte à goutte à travers le lit de catalyseur en présence d'hydrogène;

(iii) à séparer l'hydrogène résiduel du reste de l'effluent de la phase (ii); et

(iv) à récupérer une charge de départ riche en 1,3-butadiène.

Les catalyseurs à base de palladium qui peuvent être utilisés dans le procédé de l'invention sont connus dans la technique. Un catalyseur particulièrement préféré se compose de palladium métallique actif déposé sur un support d'alumine de haute pureté.

La quantité de palladium dans le catalyseur qui comprend un support d'alumine de haute pureté est comprise de préférence entre 0,1 et 0,35% en poids, étant notamment de l'ordre de 0,2% en poids. Il est avantageux que l'alumine soit très pure et que la concentration de métaux lourds autres que Pd soit inférieure à 0,05% en poids.

L'aire de surface du catalyseur est comprise de préférence entre 50 et 110 m²/g, notamment entre 65 et 95 m². Le volume des pores se situe de préférence entre 0,5 et 0,6 cm³/g. Le catalyseur se présente de préférence sous la forme de sphères de 2 à 4 mm de grosseur.

Il a déjà été dit que l'acidité de l'alumine influait sur les réactions indésirables d'oligomérisation et qu'en conséquence, l'alumine gamma devait être préférée à une alumine α classique. Mais cela n'est pas nécessaire avec le procédé de l'invention, car cela concerne uniquement la stabilité à long terme, et non l'activité du catalyseur frais ou régénéré. D'autres types d'alumine peuvent être également utilisés, tels que l'alumine de type Q, qui a été décrite dans la demande de brevet japonaise JP-58017835.

On connaît des catalyseurs à base de palladium qualifiés de stabilisés ou activés, comme par exemple les catalyseurs de palladium-or fixés sur support qui sont décrits dans le brevet européen EP-89 252. Toutefois,

l'activité de ces catalyseurs est d'habitude inférieure à celle de catalyseurs à base de palladium. Sans vouloir s'attacher à une théorie, cela pourrait s'expliquer par une dispersion moins homogène des métaux sur le support, car il est presque impossible d'obtenir un catalyseur bimétallique fixé à un support de façon contrôlée, avec les bas niveaux de charge qui sont utilisés pour des catalyseurs industriels à base de métaux précieux. En effet, le support doit convenir pour une interaction appropriée entre les métaux et une espèce bimétallique bien dispersée doit être obtenue, puis maintenue. L'utilisation de catalyseurs stabilisés ou activés dans le procédé de l'invention est facultative et dépendra donc des exigences d'activité et de stabilité à long terme.

Les opérations d'activation, de déclenchement et de régénération des catalyseurs à base de palladium sont connues dans la technique. L'activation consiste : (i) à purger l'oxygène au moyen d'azote et (ii) à faire passer de l'hydrogène à la pression atmosphérique, tout en chauffant progressivement à un niveau d'environ 90°C, puis en refroidissant. L'opération de déclenchement consiste à augmenter lentement la pression d'hydrogène, puis les débits de la charge d'alimentation et de l'hydrogène, et enfin la température. L'opération de régénération consiste à faire passer de la vapeur d'eau à la pression atmosphérique, tout en élevant progressivement la température jusqu'à 400°C environ, puis à continuer de faire passer de la vapeur d'eau à la pression atmosphérique à une température d'environ 400°C pendant 2 h environ, et enfin à ajouter progressivement à cette vapeur d'eau jusqu'à plusieurs mol % d'air. Pendant l'opération de régénération, la température du catalyseur ne doit pas dépasser 500°C environ. La régénération est achevée quand la teneur en CO₂ à la sortie est suffisamment basse.

L'état de la technique et les fabricants de catalyseurs recommandent les conditions opératoires typiques suivantes

pour l'hydrogénation sélective de vinyl- et d'éthylacétylène dans une fraction liquide en C₄ riche en 1,3-butadiène, avec utilisation de catalyseurs à base de palladium :

- Température : 15-20°C (à l'entrée)
- Pression : 0,5 MPa (5 bars)
- VSHL : 30 l/l.h⁻¹
- Rapport molaire H₂/alcynes : 2:1.

Les résultats typiques obtenus dans ces conditions sont:

- Charge d'alimentation : 1,3-butadiène 50 % en volume
Ethylacétylène 0,2% en volume
Vinylacétylène 1,2% en volume
Reste = Butènes
- Effluent purifié : 500 ppm d'alcynes totaux
3% de perte de butadiène
- Durée de cycle : 8-10 mois.

La Demanderesse a découvert de façon inattendue que lorsqu'ils sont utilisés dans le mode d'écoulement goutte à goutte, les catalyseurs à base de palladium connus sont beaucoup plus sélectifs qu'en cas de phase liquide homogène. Le terme "sélectivité accrue", tel qu'il est ici utilisé, signifie que, pour une charge d'alimentation donnée, il est perdu moins de 1,3-butadiène pour un niveau donné d'hydrogénation des alcynes. Le terme "mode d'écoulement goutte à goutte", tel qu'il est ici utilisé, est défini comme le mode opératoire dans des conditions de température et de pression telles que la charge d'alimentation passe sous forme de phase gazeuse-liquide mixte à travers le catalyseur. La réaction d'hydrogénation étant exothermique, il est ordinairement plus commode d'introduire la charge d'alimentation à l'état liquide, dans des conditions très proches de l'équilibre gazeux-liquide.

Le réacteur peut être soit un réacteur isothermique, soit un réacteur adiabatique. Dans ce dernier cas, la

chaleur libérée par la réaction d'hydrogénation est compensée par la vaporisation d'une partie de la phase liquide. Il est donc très désirable, dans le cas d'un réacteur adiabatique, d'avoir à l'entrée suffisamment de charge de départ dans la phase liquide pour que toute la chaleur libérée par les réactions d'hydrogénation soit absorbée et, en outre, d'injecter une partie de la charge d'alimentation sous forme liquide le long de l'axe du réacteur.

D'après une forme de réalisation de l'invention, une proportion suffisante de la charge d'alimentation, de préférence jusqu'à 20% environ, est injectée sous forme liquide, en un ou plusieurs endroits, de préférence à mi-distance du lit de catalyseur dans un réacteur adiabatique. Sans vouloir s'attacher à une théorie, la Demanderesse pense que ces injections servent peut-être à maintenir constantes dans tout le volume du réacteur adiabatique les conditions du mode d'écoulement goutte à goutte.

Eu égard au fait que la phase gazeuse est produite en partie par la vaporisation de la charge d'alimentation, le mode d'écoulement goutte à goutte est ordinairement appliqué à co-courant. Certes, il est possible d'opérer dans le mode en courant descendant, mais la Demanderesse a constaté qu'il est nettement préférable d'opérer dans le mode en courant descendant.

L'hydrogène peut être injecté avec la charge d'alimentation. Toutefois, il a également été constaté qu'il était très désirable de répartir une partie de l'injection d'hydrogène le long de l'axe du réacteur, par exemple en un ou plusieurs endroits, à peu près à mi-chemin du lit de catalyseur. D'après une forme de réalisation de l'invention, jusqu'à 30%, de préférence jusqu'à 15% environ du courant d'hydrogène total sont injectés en un ou plusieurs endroits, à peu près à mi-chemin du lit de catalyseur dans un réacteur adiabatique. Sans vouloir s'attacher à une théorie, la Demanderesse considère que ces

injections servent peut-être à maintenir constantes dans tout le volume du réacteur adiabatique les conditions du mode d'écoulement goutte à goutte.

Avec un courant d'hydrogène à 100%, la pression totale doit être de préférence comprise entre 0,4 et 0,9 MPa, et notamment entre 0,6 et 0,8 MPa. Par conséquent, en cas d'utilisation d'hydrogène de raffinerie dans le procédé de l'invention, cet hydrogène de raffinerie contenant ordinairement environ 75% d'hydrogène et environ 25% de méthane, la pression totale doit de préférence être un peu plus élevée.

La température de réaction (ou la température d'entrée en cas d'utilisation d'un réacteur adiabatique) est réglée en fonction de la pression totale, de manière à maintenir le mode voulu d'écoulement goutte à goutte. Dans les limites des gammes préférées, des valeurs plus élevées de la pression et de la température ont tendance à donner une plus grande activité au catalyseur.

La VSHL à adopter peut être facilement déterminée par l'homme de l'art en tenant compte des spécifications concernant les carbures acétyléniques résiduels (et/ou la perte de 1,3-butadiène dans le cas de fractions en C_4 riches en 1,3-butadiène). Par exemple, une hydrogénation quasiment complète d'alcyne à la concentration de 1% dans des fractions en C_4 riches en 1,3-butadiène, avec utilisation de catalyseurs à base de palladium, exige d'habitude une VSHL inférieure à 10, mais la perte de 1,3-butadiène correspondante est d'environ 8% ou plus; de plus faibles pertes de 1,3-butadiène peuvent être obtenues avec des VSHL plus élevées, mais l'hydrogénation des alcyne peut ne pas être complète.

Le rapport molaire hydrogène/alcyne est ordinairement compris entre 2:1 et 20:1, de préférence entre 4:1 et 10:1, étant notamment de l'ordre de 6:1.

Les charges d'alimentation en C_4 qui peuvent être utilisées dans le procédé de l'invention sont constituées

d'habitude par un mélange d'hydrocarbures normalement gazeux :

- 1,3-butadiène 30-55%, typiquement 40-50%
- 1,2-butadiène jusqu'à 2%, typiquement 0,2% environ
- Alcynes (principalement éthyl-
et vinylacétylènes) jusqu'à 5%, typiquement jusqu'à 1,5%
- Hydrocarbures en C₃
et produits lourds traces
- Butanes jusqu'à 10%, typiquement jusqu'à 5%
- Butènes le reste.

Les charges d'alimentation proviennent ordinairement de l'unité de craquage à la vapeur d'eau. Toutefois, d'autres charges d'alimentation ou des charges provenant d'autres sources peuvent être également envisagées, comme par exemple des charges d'alimentation riches en propylène et contenant du méthylacétylène en tant qu'impureté, sans que l'on s'écarte pour autant du cadre de l'invention.

L'invention va être illustrée par les exemples qui suivent et qui ne doivent pas être interprétés comme limitatifs.

Exemple 1

a. Préparation du catalyseur

Le support d'aluminé choisi se présentait sous forme de sphères ayant un diamètre de 2 à 4 mm et une densité apparente de 0,72 g/cm³.

Le support a été mis en contact avec une solution d'acétylacétonate de palladium dans le benzène. Le rapport en poids support/solution était de 10:16. La concentration en poids de Pd dans la solution était de 1350 ppm avant la mise en contact de la solution avec le support et de 100 ppm après 8 h d'imprégnation.

Le support imprégné a été filtré et séché à 120°C pendant 6 h dans un courant d'air. Puis il a été chauffé à 300°C dans un four tubulaire, d'abord pendant 2 h dans un courant d'air, puis, après balayage à l'azote, pendant 2 h encore dans un courant d'hydrogène.

Après refroidissement, le catalyseur contenait 0,2% en poids de palladium.

b. Activation et déclenchement du catalyseur

Le catalyseur a été purgé pendant 1 h avec de l'azote à une vitesse spatiale de 333 l/l.h. Puis on a fait passer de l'hydrogène à la pression atmosphérique à travers le catalyseur à une vitesse spatiale de 200 l/l.h; le catalyseur a été ensuite chauffé à 66°C pendant 0,5 h, puis à 93°C pendant 2 h et enfin refroidi à 20°C.

On a ensuite augmenté le débit d'hydrogène jusqu'à 333 l/l.h à une température de 26°C pendant 35 mn. Puis la pression d'hydrogène a été augmentée lentement de la pression atmosphérique à 0,61 MPa (6,2 kg/cm²) et maintenue pendant 45 mn. Les débits de charge d'alimentation et d'hydrogène ont été ensuite augmentés au quart de la valeur nominale, maintenus pendant 50 mn, augmentés à la moitié de la valeur nominale, maintenus pendant 15 mn, et augmentés finalement à la valeur nominale, tandis que la température était élevée jusqu'à 57°C à une vitesse de chauffage de 10°C/h.

c. Hydrogénation sélective d'alcyne

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- Température d'entrée 57,5°C
- Pression (manométrique) 0,61 MPa (6,2 kg/cm²)
- VSHL de la charge d'alimentation 14,2 l/l.h
- Rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation 1:20
- Réacteur adiabatique, exploité dans le mode à courant descendant.

Les compositions de la charge d'alimentation et de l'effluent traité après 24 et 44 h étaient les suivantes :

	Charge d'alimentation	Après	
		24h	48h
- 1,3-butadiène (% en poids)	44,63	41,82	42,01
- Vinylacétylène (ppm ")	7768	< 5	< 5
- Ethylacétylène (ppm ")	1882	10	10
- Butanes (% en poids)	3,92	4,33	4,04
- Butènes (% ")	49,89	53,11	53,26
- Autres hydrocarbures	reste	reste	reste

Exemple 2

Le procédé décrit dans l'exemple 1 a été appliqué en continu pendant 438 h à partir du déclenchement, avec des charges d'alimentation ayant une composition semblable à celle de l'exemple 1 et contenant entre 7140 et 7768 ppm en poids de vinylacétylène et entre 1680 et 1882 ppm en poids d'éthylacétylène. Les conditions opératoires étaient également semblables à celles de l'exemple 1.

Après 438 h d'opération continue, on a déterminé les compositions suivantes :

	Charge d'alimentation	Effluent
- 1,3-butadiène	46,95	44,34 % en poids
- Vinylacétylène	7250	< 5 ppm en poids
- Ethylacétylène	1710	19 ppm en poids
- Butanes	4,08	4,03 % en poids
- Butènes	47,72	50,90 % en poids
- Autres hydrocarbures	reste	reste

Exemple 3

L'expérience d'hydrogénation sélective de l'exemple 1 a été répétée avec une charge d'alimentation ayant une composition un peu différente. Toutes les conditions expérimentales étaient identiques, à l'exception de ce qui est mentionné dans le tableau 1.

Tableau 1

Hydrogénation sélective d'alcynes à une VSHL de 14,2, sous une pression de 0,61 MPa (6,2 kg/cm²) et avec un rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation de 1:20

	Charge d'alimentation	Effluents			°C
		A	B	C	
<u>Température</u>		50,8	57,5	70	
<u>Mode</u>		liquide	g. à goutte	gazeux	
<u>Composition</u>					
1,3-butadiène	46,99	44,23	44,47	43,50	% en poids
Vinylacétylène	7140	109	< 5	4260	ppm en poids
Ethylacétylène	1680	282	78	1320	ppm en poids
Butanes	3,74	3,75	3,72	3,91	% en poids
Butènes	47,89	51,60	51,41	51,58	% en poids
Autres hydrocarbures	reste	reste	reste	reste	

Cet exemple montre que c'est dans le cas de l'utilisation du procédé de l'invention que l'hydrogénation est la plus sélective; c'est-à-dire que la perte de 1,3-butadiène et la concentration résiduelle de carbures acétyléniques sont minimales pour une certaine pression, lorsque la température est telle que l'hydrogénation est conduite dans le mode d'écoulement goutte à goutte.

Exemple 4

L'expérience d'hydrogénation sélective de l'exemple 1 a été répétée (toutes les conditions étant identiques, à l'exception de ce qui est mentionné dans le tableau 2) avec la même charge d'alimentation que dans l'exemple 3.

Tableau 2

Hydrogénation sélective d'alcynes à une température de 57°C, à une VSHL de 14,2 et avec un rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation de 1:20,

	Charge d'alimentation	Effluents			
		A	B	C	
<u>Pression</u>		0,6	0,66	0,78	MPa
<u>Mode</u>		g. à goutte	g. à goutte	liquide	
<u>Composition</u>					
1,3-butadiène	46,99	44,26	45,44	44,05	% en poids
Vinylacétylène	7140	< 5	36	507	ppm en poids
Ethylacétylène	1680	45	187	449	ppm en poids
Butanes	3,74	3,75	3,91	3,77	% en poids
Butènes	47,89	51,55	50,15	51,68	% en poids
Autres hydrocarbures	reste	reste	reste	reste	

Cet exemple montre que, pour une température donnée, la sélectivité est améliorée lorsque la pression est telle que l'hydrogénation soit effectuée dans le mode d'écoulement goutte à goutte.

Exemple 5

L'expérience de l'exemple 4 a été répétée à une température plus basse. Les données expérimentales sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3

Hydrogénation sélective d'alcynes à une température de 50,5°C, à une VSHL de 14,2 et avec un rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation de 1:20,

	Charge d'alimentation	Effluents			
		A	B	C	D
<u>Pression</u>		0,48	0,61	0,69	0,78 MPa
<u>Mode</u>		g. à goutte	liquide	liquide	liquide
<u>Composition</u>					
1,3-butadiène	46,99	44,36	44,23	43,98	43,71 % en poids
Vinylacétylène	7140	< 5	109	258	487ppm en poids
Ethylacétylène	1680	26	282	375	455ppm en poids
Butanes	3,74	3,75	3,75	3,77	3,79 % en poids
Butènes	47,89	51,54	51,60	51,78	52,02 % en poids
Autres hydrocarbures	reste	reste	reste	reste	reste

Exemple 6

L'expérience d'hydrogénation sélective de l'exemple 1 a été répétée (toutes les conditions étant identiques, à l'exception de ce qui est mentionné dans le tableau 4) avec deux charges d'alimentation légèrement différentes et à des valeurs différentes de la VSHL, comme indiqué dans le tableau 4.

Tableau 4

Hydrogénation sélective d'alcynes à une température de 57,8°C, sous une pression de 0,61 MPa et avec un rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation de 1:20

	Charge d'alimentation	Effluents			
		A	B	B1	B2
<u>VSHL</u>		29,3		14,0	10,8 1/1,h
<u>Composition</u>					
1,3-butadiène	46,64	44,06	45,21	42,48	* %en poids
Vinylacétylène	7290	< 5	7260	< 5	< 5ppm en poids
Ethylacétylène	1770	84	1810	24	20 ppm en poids
Butanes	3,66	3,71	3,56	3,56	* %en poids
Butènes	48,31	51,86	49,76	53,58	* %en poids
Autres hydrocarbures	reste	reste	reste	reste	(* non déterminé)

Cet exemple montre que, dans des conditions similaires par ailleurs, une VSHL plus basse donne une moindre concentration résiduelle de vinyl- et d'éthylacétylènes, au prix d'une plus forte perte de 1,3-butadiène.

Exemple 7

Deux hydrogénations sélectives ont été effectuées dans le même réacteur avec la même charge d'alimentation, ce réacteur étant exploité (i) dans le mode à courant ascendant et (ii) dans le mode à courant descendant (résultats tirés du tableau 4). Toutes les autres conditions étaient identiques à celles de l'exemple 1, à l'exception de ce qui est mentionné dans le tableau 5.

Tableau 5

Hydrogénation sélective d'alcynes sous une pression de 0,61 MPa (6,2 kg/cm²) et avec un rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation de 1:20,

	Charge d'alimentation	Effluent en courant ascendant	Effluent en courant descendant	
<u>Température</u>		58	57,8	°C
<u>VSHL</u>		14,3	14,0	l/l, h
<u>Composition</u>				
1,3-butadiène	46,64	43,61	44,31	% en poids
Vinylacétylène	7290	69	< 5	ppm en poids
Ethylacétylène	1770	283	42	ppm en poids
Butanes	3,66	3,91	3,76	% en poids
Butènes	48,31	52,22	51,52	% en poids
Autres hydrocarbures	reste	reste	reste	

Exemple 8

L'expérience d'hydrogénation sélective de l'exemple 1 a été répétée (toutes les conditions étant identiques, à l'exception de ce qui est mentionné dans le tableau 6) avec une charge d'alimentation en C₄ contenant des quantités importantes de méthylacétylène (MAC).

Tableau 6

Hydrogénation sélective d'alcynes à une température de 57,5°C, sous une pression de 0,625 MPa, avec une VSHL de 14,2 et avec un rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation de 0,059

<u>Composition</u>	<u>Charge d'alimentation</u>	<u>Effluent</u>	
1,3-butadiène	44,63	42,0	% en poids
Méthylacétylène	1140	<5 (limite de détection)	ppa en poids
Vinylacétylène	7768	<5 (limite de détection)	
Ethylacétylène	1182	26	ppm en poids
Butanes	3,92	n.d.	% en poids
Butènes	49,89	n.d.	% en poids
Autres h.c. en C ₄	0,13	n.d.	% en poids
H.c. en C ₅ et +	reste		

(n.d. = Non déterminé)

Cet exemple montre que l'hydrogénation est sélective pour tous les carbures acétyléniques.

Exemple 9

L'expérience d'hydrogénation sélective de l'exemple 1 a été répétée (toutes les conditions étant identiques, à l'exception de ce qui est mentionné dans le tableau 7) avec une charge d'alimentation de composition similaire.

Tableau 7

Hydrogénation sélective d'alcyne à une température de 66°C et sous une pression de 0,8 MPa, avec utilisation d'hydrogène de raffinerie ayant une teneur en H₂ de 74%.

	<u>Effluent A</u>	<u>Effluent B</u>	
VSHL totale	9,8	10,2	1/1,h
Injection de la charge d'alimentation			
(i) par l'admission principale	100%	91,2%	
(ii) par une admission latérale à mi-chemin du lit de catalyseur	0%	8,8%	
H ₂ total/charge d'alimentation totale	0,072	0,075	rapport molaire
Injection d'hydrogène			
(i) par l'admission principale	100%	86,7%	
(ii) par une admission latérale à mi-chemin du lit de catalyseur	0%	13,3%	
Vinylacétylène	< 5	< 5	ppm en poids
Ethylacétylène	47	20	ppm en poids
Perte de 1,3-butadiène	6,2	6,4	% de la quantité initiale

Cet exemple montre que l'injection de petites parties de la charge d'alimentation et de l'hydrogène à peu près à mi-chemin du lit de catalyseur est bénéfique pour le procédé de l'invention.

Exemple 10

a. Préparation du catalyseur

Un catalyseur au palladium a été préparé de la manière décrite dans l'exemple 1, paragraphe a. Il a été ensuite mis en contact avec une solution aqueuse de H₂AuCl₄. Le rapport en poids support/solution était de 10:18. La concentration de Au dans la solution était de 120 ppm en poids avant la mise en contact de la solution avec le support, et de moins de 10 ppm en poids après 3 h d'imprégnation.

Le catalyseur imprégné a été filtré, séché, calciné et réduit de la manière décrite dans l'exemple 1, paragraphe a pour le catalyseur au palladium. Après refroidissement, le catalyseur a été lavé avec une solution aqueuse normale de NH_4OH jusqu'à ce qu'on ne puisse plus détecter la présence d'ions chlorure dans la solution, puis il a été lavé à l'eau et séché à 120°C pendant 1 h. Le catalyseur résultant contenait 0,2% en poids de palladium et 0,02% en poids d'or.

b. Activation et déclenchement du catalyseur

Le mode opératoire de l'exemple 1 a été utilisé pour l'activation et le déclenchement du catalyseur de Pd-Au.

c. Hydrogénation sélective d'alcynes

Les conditions opératoires et les résultats sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8

Hydrogénation sélective d'alcynes en présence d'un catalyseur de Pd-Au, dans un réacteur adiabatique exploité dans le mode à courant descendant avec un rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation de 1:20.

	Charge d'alimentation	A	B	C	D
Température		59,0	57,5	58,1	57,8 °C
Pression		0,62	0,61	0,61	0,61 MPa
Perte de 1,3-butadiène		-6,6%	-6,8%	-7,3%	-9,2% de 46,99% en poids
Vinylacétylène	7140	< 5	< 5	< 5	< 5 ppm en poids
Ethylacétylène	1680	140	75	34	10 ppm en poids

Cet exemple montre que bien que les catalyseurs de Pd-Au permettent d'éliminer les carbures acétyléniques jusqu'à moins de 30 ppm en poids, ils ont une moindre sélectivité que les catalyseurs de Pd, comme le montrent les plus grandes pertes de 1,3-butadiène que l'on observe avec les catalyseurs de Pd-Au.

Exemple 11

On a utilisé un catalyseur à base de palladium du commerce, vendu sous le nom de Catalyst type GIRDLER G-68-G (United Catalysts, Louisville, Kentucky; Süd-Chemie,

Munich, Allemagne). Selon les indications du fabricant, il avait les propriétés suivantes qui entrent dans le cadre de la présente invention.

- Palladium: $0,2 \pm 0,02\%$ en poids sur alumine
- Particules: Sphères de 2-4 mm de diamètre
- Densité apparente: 0,7 kg/l
- Aire de surface : 65-95 m²/g
- Volume de pores : 0,5-0,6 ml/g.

L'activation et le déclenchement ont été effectués de la manière décrite dans l'exemple 1.

Les conditions opératoires pour l'hydrogénation sélective étaient les suivantes :

- Réacteur adiabatique, exploité dans le mode à courant descendant
- Température d'entrée: 57,7°C
- Pression: 0,61 MPa (6,24 kg/cm²)
- VSHL de la charge d'alimentation: 14,3 l/l.h
- Rapport molaire hydrogène/charge d'alimentation: 0,050

La charge d'alimentation et l'effluent traité avaient les compositions suivantes :

	Charge d'alimentation	Effluent
- 1,3-butadiène	45,22	42,38 % en poids
- Vinylacétylène	7150	<5 ppm en poids
- Ethylacétylène	1750	<5 ppm en poids
- Butanes	3,58	3,84 % en poids
- Butènes	49,79	53,28 % en poids
- Autres hydrocarbures	reste	reste

Les formes de réalisation préférées de la présente invention fournissent un procédé amélioré pour éliminer les alcynes de courants d'hydrocarbures, ainsi qu'un procédé pour éliminer les alcynes de courants d'hydrocarbures jusqu'à moins de 30 ppm.

Les formes de réalisation préférées de la présente invention fournissent aussi un procédé pour éliminer les alcynes de courants d'hydrocarbures, procédé avec lequel la longévité du catalyseur est fortement augmentée.

Les formes de réalisation préférées de la présente invention fournissent en outre un procédé amélioré pour éliminer les alcynes de courants d'hydrocarbures avec un minimum de perte des autres composants de ce courant.

De plus, les formes de réalisation préférées de la présente invention fournissent un procédé amélioré pour l'hydrogénation sélective des alcynes présents dans les fractions en C_4 riches en 3,4-butadiène provenant des unités de craquage à la vapeur d'eau et utilisées principalement pour la production de caoutchouc synthétique.

REVENDICATIONS

1.- Procédé pour l'hydrogénation sélective des alcynes présents dans des fractions en C_4 riches en 1,3-butadiène en présence d'un catalyseur à base de palladium, comprenant les opérations consistant :

- (i) à se procurer une fraction en C_4 riche en 3,4-butadiène,
- (ii) à faire passer cette fraction par écoulement goutte à goutte à travers le lit de catalyseur en présence d'hydrogène,
- (iii) à séparer l'hydrogène résiduel du reste de l'effluent provenant de la phase (ii), et
- (iv) à récupérer une matière première riche en 1,3-butadiène.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire hydrogène/alcynes est compris entre 2:1 et 20:1.

3.- Procédé selon la revendication 2, dans lequel le rapport molaire hydrogène/alcynes est compris entre 4:1 et 10:1.

4.- Procédé selon la revendication 3, dans lequel le rapport molaire hydrogène/alcynes est d'environ 6:1.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la pression dans la phase (ii) est comprise entre 0,4 et 0,9 MPa en cas d'utilisation d'un courant d'hydrogène à 100 %.

6.- Procédé selon la revendication 5, dans lequel la pression dans la phase (ii) est comprise entre 0,6 et 0,8 MPa.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la phase (ii) est conduite dans un réacteur adiabatique.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel une proportion suffisante de la charge d'alimentation est injectée sous forme liquide en un ou plusieurs points le long du lit de catalyseur.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel jusqu'à 20% de la charge d'alimentation sont injectés sous forme liquide en un ou plusieurs points à peu près à mi-chemin du lit de catalyseur.

10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel jusqu'à 30% du courant total d'hydrogène sont injectés en un ou plusieurs points le long du lit de catalyseur.

11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel jusqu'à 15% du courant total d'hydrogène sont injectés en un ou plusieurs points le long du lit de catalyseur.

12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la phase (ii) est conduite dans le mode à courant descendant.

13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le catalyseur contient 0,1 à 0,35% en poids de palladium métallique actif, déposé sur une alumine de haute pureté.

14.- Procédé selon la revendication 13, dans lequel le catalyseur contient environ 0,2% en poids de palladium métallique actif.

15.- Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel le catalyseur est stabilisé par l'utilisation d'un catalyseur bimétallique.

16.- Procédé selon la revendication 15, dans lequel le catalyseur est fait d'un alliage platine-or déposé sur une alumine de haute pureté.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8701501
BO 690

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	US-A-4 247 725 (OHMORI et al.) * Revendications; exemples * ---	1-3,5, 13-14	C 07 C 5/08 // C 07 C 7/167
X	GB-A- 510 343 (I.G. FARBENINDUSTRIE) * En entier, en particulier page 1, lignes 62-67 * ---	1	
A	EP-A-0 087 980 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) ---		
A	DE-B-1 210 795 (CHEMISCHE WERKE HÜLS) ---		
A	FR-A-1 217 305 (BAYER) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 07 C 5/00 C 07 C 7/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15-09-1988		VAN GEYT J.J.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8701501
BO 690

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/09/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4247725	27-01-81	JP-A- 54141706	05-11-79
GB-A- 510343		Aucun	
EP-A- 0087980	07-09-83	JP-A- 58149987	06-09-83
		US-A- 4469907	04-09-84
		CA-A- 1196025	29-10-85
DE-B- 1210795		Aucun	
FR-A- 1217305		Aucun	