

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 589 112 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **92402593.5**

(51) Int. Cl.⁵: **C10G 69/02**

(22) Date de dépôt: **21.09.92**

(43) Date de publication de la demande:
30.03.94 Bulletin 94/13

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL PT SE

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE**
4, avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)

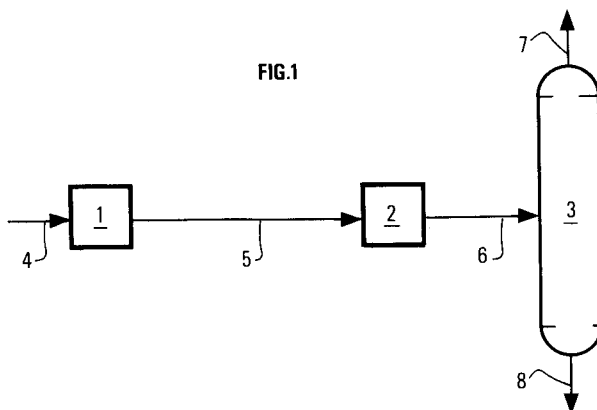
(72) Inventeur: **Sarrazin, Patrick**
5, Allée des Glycines
F-92500 Rueil Malmaison(FR)
Inventeur: **Cosyns, Jean**
50, route d'Herbeville
F-78580 Maule(FR)
Inventeur: **Forestiere, Alain**
1369, Chemin du Pelet
F-69390 Vernaison(FR)
Inventeur: **Boitiaux, Jean-Paul**
4, avenue des Ursulines
F-8300 Poissy(FR)

(54) **Procédé de production d'une coupe riche en tertioamylaléthyléther exempte d'oléfines et d'une coupe paraffinique riche en n-pentane.**

(57) L'objet de la présente invention est la production simultanée d'une coupe riche en un tertioamylalkyléther exempt d'oléfines et d'une coupe paraffinique riche en n-pentane.

Elle est caractérisée en ce qu'une charge à base d'isopentènes est hydrogénée dans des conditions sévères pour atteindre une répartition des méthyl butènes proche de l'équilibre thermodynamique puis en ce que l'effluent d'hydrogénation, 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 obtenu contenant le tertioamylalkyléther, la fraction ainsi obtenue est alors distillée en une coupe légère riche en n-pentène et une coupe plus lourde riche en tertioamyléthyléther et cyclopentène.

FIG.1



EP 0 589 112 A1

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 C₅ 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 C₅ riches en oléfines. Certaines d'entre elles peuvent contenir des proportions importantes de méthyl-butènes (isopentènes).

C'est le cas notamment des coupes C₅ 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 ₄ -	1
nC ₅	26
isoC ₅	24
nC ₅ =	4,5
Méthylbutènes	12,0
Cyclopentène	1,5
Isoprène	13,5
Pentadiène	9,0
Cyclopentadiène	7,5
C ₆ +	1,0

A partir d'une coupe C₅ 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 C₅ 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 C₅ de vapocraquage se distinguent des coupes C₅ 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 C₅ de vapocraquage au lieu d'une coupe C₅ 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 tertioamyl-méthyléther) (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.

5 Après éthérification le produit obtenu est un mélange de paraffines, d'oléfines, et de tertioamylalkyléther (TAME, par exemple).

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

10 Le brevet US-A 4 361 422 décrit un tel procédé, dans lequel plus précisément une charge constituée par une coupe C₅, et plus particulièrement une coupe C₅ de vapocraquage, est soumise à une hydrogénation poussée de façon à hydrogéner les dioléfiniques (et notamment le cyclopentadiène) et à sensiblement conserver les mono-oléfiniques éthérifiables. 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
15 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 dioléfiniques, mais contenant des mono-oléfiniques, est soumis à une éthérification par un excès d'alcool (le méthanol par exemple).

20 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 entrerait 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 oléfiniques 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
25 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 sévèrisation 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 oléfiniques des carburants. Ainsi il devient désavantageux d'introduire ces oléfiniques résiduelles dans les carburants.

30 Cette évolution a entraîné l'apparition de colonnes de séparation en aval des unités d'éthérification de manière à séparer les oléfiniques 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'oléfiniques 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
35 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 normales paraffines.

40 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 C₅. 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 C₅, riche en oléfiniques et contenant des isopentènes, du cyclopentène et du cyclopentadiène, procédé dans lequel la charge est soumise à une hydrogénation
45 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 H₂/HC
50 = 0,55 à 1, l'effluent obtenu qui est pratiquement exempt de dioléfiniques, 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.

55 Dans la version illustrée sur la figure 1 l'étape d'hydrogénation très poussée de la coupe C₅ arrivant par la conduite (4) permet de fournir à l'unité d'éthérification (2) une charge exempte de dioléfiniques et d'oléfiniques 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 C₅ - 200 °C qui après dépentanisation par la conduite (9) dans la colonne (10), fournira une coupe C₅ exempte de dioléfinas et d'oléfinas 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 C₆ + (généralement C₆ - 200 °C).

Les exemples suivants non limitatifs, illustrent l'invention :

EXEMPLE 1 : (Comparaison)

On se propose dans cet exemple de décrire la réaction de méthoxylation d'une coupe C₅ brute issue d'une unité de vapocraquage. La composition de cette coupe est donnée ci-dessous :

	(% poids)
C ₄	1
nC ₅	24
iso C ₅	22
nC = ₅	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 + ₆	0,8

Cette coupe a par ailleurs une teneur en soufre de 10 ppm. Pour effectuer cette méthoxylation, on fait passer de bas en haut, le mélange coupe C₅ 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 dioléfiniques 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 ₄	1,0	1,0
nC ₅	23,2	23,2
Cyclopentane	-	-
iso C ₅	21,3	21,3
nC = ₅	4,8	4,8
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 + ₆	0,8	0,8
Méthanol	3,1	1,1
TAME	-	6,6

EXEMPLE 2 : (Comparaison)

Dans cet exemple, on méthoxyle la même coupe C₅ 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 C₅ 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 m²/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 a la composition (en % poids) suivante :

EP 0 589 112 A1

	% poids
C ₄	1
nC ₅	25
Cyclopentane	1
isopentane	22,5
nC = ₅	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 + ₆	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 de l'expérience.

	Charge	Effluent
C ₄	0,9	0,9
nC ₅	22,6	22,6
Cyclopentane	0,9	0,9
iso C ₅	20,3	20,3
nC = ₅	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 + ₆	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 :

	Charge	Distillat	Résidu
C- ₄	0,9	1,2	-
nC ₅	23,6	31,5	-
Cyclopentane	0,9	0,3	2,8
isopentane	21,0	28,1	-
nC = ₅	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 + ₆	0,9	-	3,6
Méthanol	-	-	-
TAME	20,5	-	81,7

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.

EXEMPLE 3 : (Selon l'invention)

Dans cet exemple, on méthoxyle toujours la même coupe C₅ d'essence de vapocraquage après l'avoir débarrassée 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 :

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 ₄	1,0
nC ₅	39,0
Cyclopentane	9,8
isopentane	23,0
nC = ₅	< 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 + ₆	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 ₄	0,9	0,9
nC ₅	34,9	34,9
Cyclopentane	8,8	8,8
isopentane	20,6	20,6
nC = ₅	-	-
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 + ₆	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 distillation en deux coupes dont les compositions (en % poids) sont les suivantes :

EP 0 589 112 A1

	Charge	Distillat	Résidu
5	C ₄₋₅	0,9	1,3
	nC ₅	36,3	53,2
	Cyclopentane	9,1	1,5
	isopentane	21,4	31,4
	nC ₅	-	-
	Me-3 butène-1	0,2	0,3
10	Me-2 butène-1	0,7	1,0
	Me-2 butène-2	7,7	11,3
	Cyclopentène	-	-
	Isoprène	-	-
	Pentadiène	-	-
	Cyclopentadiène	-	-
15	C ₆ +	0,9	-
	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.

EXEMPLE 4 : (Selon l'invention)

On part dans cet exemple de la coupe totale d'essence de vapocraquage comprenant la coupe C₅ 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 :

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

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

- Une coupe C₆ - 200 °C en fond.
- Une coupe C₅ en tête dont la composition (en % poids) est la suivante :

45

50

55

EP 0 589 112 A1

	(% poids)
C-4	1,2
nC ₅	38,8
Cyclopentane	10,8
isopentane	22,0
nC = ₅	- < 10 ppm
Me-3 butène-1	0,3
Me-2 butène-1	3,9
Me-2 butène-2	21,5
Cyclopentène	-
Isoprène	-
Pentadiène	-
Cyclopentadiène	-
C + ₆	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-4	1,1	1,1
nC ₅	34,8	34,8
Cyclopentane	9,7	9,7
isopentane	19,7	19,7
nC = ₅	-	-
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 + ₆	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
5	C ₄	1,1	1,6
	nC ₅	36,1	53,7
	Cyclopentane	10,1	1,5
	isopentane	20,4	30,4
	nC = ₅	-	-
	Me-3 butène-1	0,3	0,4
10	Me-2 butène-1	0,7	1,1
	Me-2 butène-2	7,6	11,3
	Cyclopentène	-	-
	Isoprène	-	-
	Pentadiène	-	-
	Cyclopentadiène	-	-
15	C + ₆	1,3	-
	Méthanol	-	-
	TAME	22,4	-
			68,3

20 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.

25 Revendications

- 30 1. 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 C₅, 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 H₂/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.
- 40 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur est constitué par 0,2 à 2 % en poids de palladium sur un support.
- 45 3. 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.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée par une coupe C₅ de vapocraquage.
- 50 5. 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 C₅, et l'effluent hydrogéné obtenu est distillé en une fraction et une fraction C₆ + et une fraction C₅ qui est exempte de dioléfinés, de cyclopentène et de n-pentènes.
- 55 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'alcool est le méthanol et le tertioamylalkyléther le tertioamylthyléther.

FIG.1

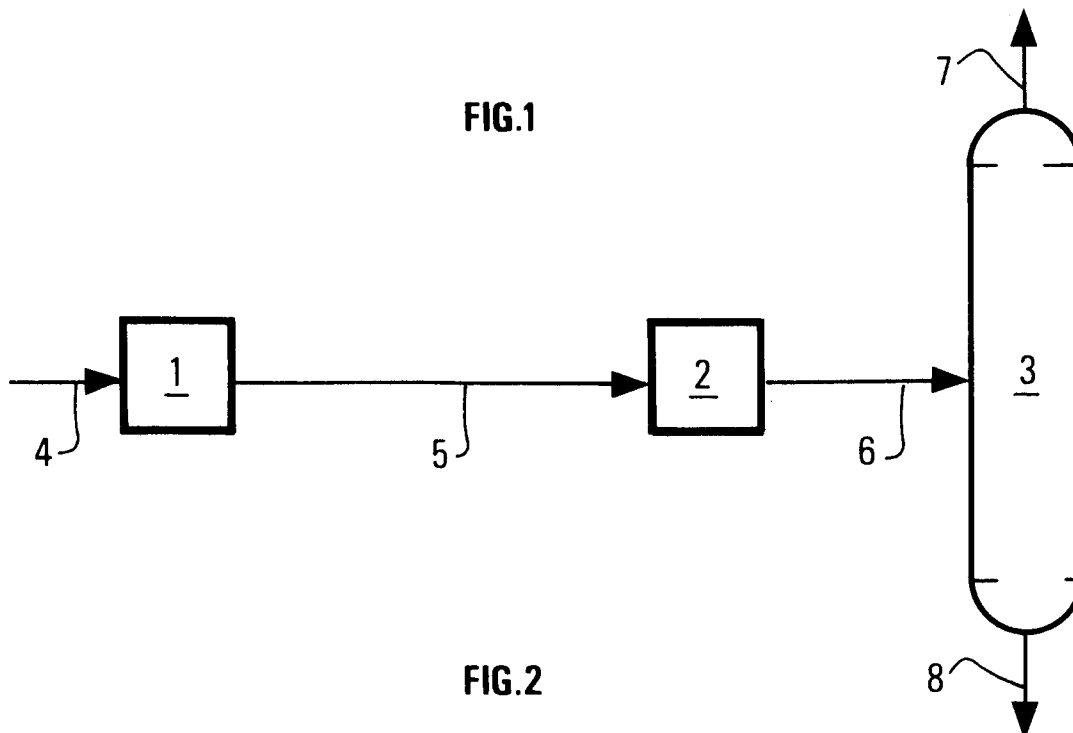
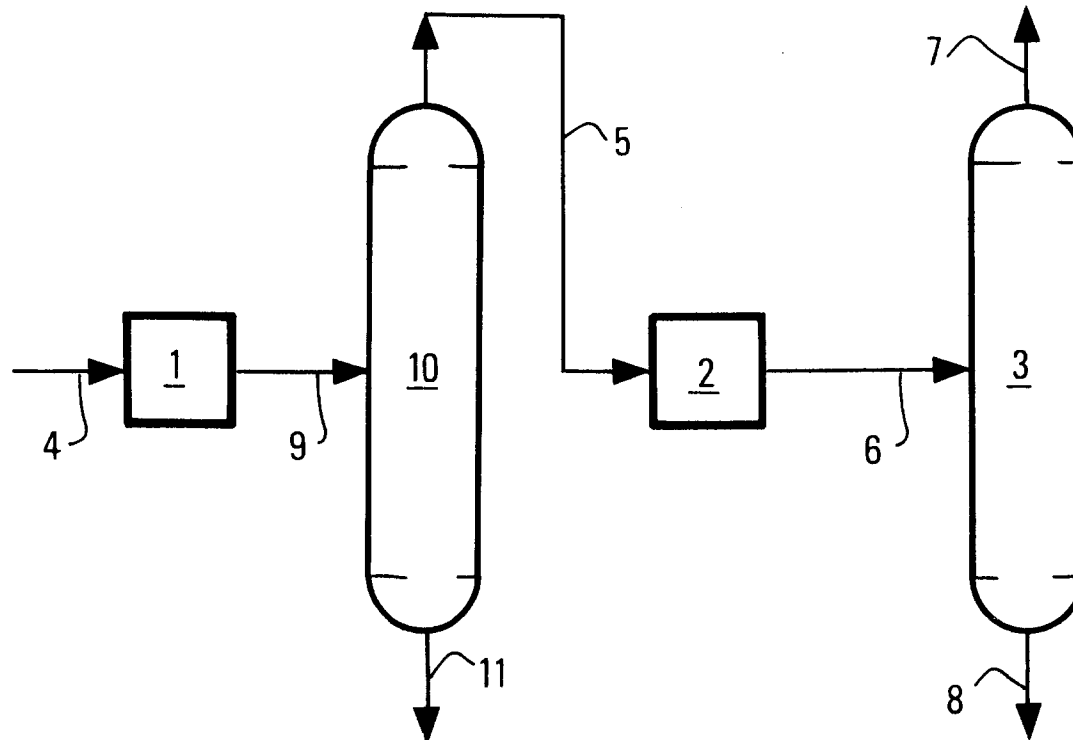


FIG.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2593

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.5)
Y A	EP-A-0 035 935 (I F P) * revendications 1,2,7,8 * * page 4, ligne 4 - ligne 14 * * page 4, ligne 26 - ligne 31 * * exemple 1 * * tableau II *	1,2 1,2,4,5, 6	C10G69/02
D	& US-A-4 361 422 ---		
Y	EP-A-0 190 964 (I F P) * revendications 1,2,3,4,5 * * page 4, ligne 10 - ligne 16 *	1,2	
D	& US-A-4 724 274 (I F P) ---		
D,A	US-A-4 490 481 (I F P) * revendication 1 * * colonne 1, ligne 6 - ligne 9 * -----	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 MAI 1993	Examineur Oswald De Herdt
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	