

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

(11) N° de publication : **2 562 065**  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **85 03734**

(51) Int Cl<sup>a</sup> : C 07 C 11/09, 5/27; B 01 J 21/08.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

(22) Date de dépôt : 14 mars 1985.

(30) Priorité : LU, 3 avril 1984, n° 85285.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 4 octobre 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *LABOFINA S.A.* — BE.

(72) Inventeur(s) : Georges E. M. J. de Clippeleir, Raymond M. Cahen et Guy L. G. Debras.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Baudin.

(54) Procédé d'isomérisation d'oléfines.

(57) On effectue l'isomérisation de n-butylènes et isobutylène en mettant en contact une charge contenant des n-butylènes avec un catalyseur consistant en silice polymorphe cristalline du type silicalite en présence de vapeur d'eau dans un rapport molaire eau : charge compris entre environ 0,5 et 5.

**FR 2 562 065 - A1**

- 1 -

La présente invention se rapporte à un procédé d'isomérisation d'oléfines. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'isomérisation de n-butylènes en isobutylène.

Les mesures prises contre l'utilisation de plomb tétraéthyle dans les carburants ont amené l'industrie pétrolière à étudier d'autres additifs, notamment des additifs oxygénés, améliorant l'indice d'octane des carburants. Parmi ces additifs, les éthers asymétriques, dont plus particulièrement l'éther méthylique tert. butylique (ou MTBE) se sont avérés très efficaces. On prépare le MTBE à partir de méthanol et d'isobutylène.

L'isobutylène est aussi utilisé comme matière première pour la production d'autres composés de valeur, tels que l'alcool tert. butylique (solvant), le tert-butylphénol (stabilisant), des polymères à bas poids moléculaire (améliorant l'indice de viscosité d'huiles lubrifiantes), etc... Il en résulte que les disponibilités actuelles en isobutylène ne permettent pas de produire ces dérivés en quantités suffisantes pour satisfaire le marché potentiel.

Il est donc intéressant de pouvoir disposer d'une méthode permettant d'obtenir l'isobutylène de façon simple et économique. Une telle méthode consiste à produire de l'isobutylène au départ de n-butylènes ou de fractions contenant des n-butylènes par isomérisation de ces derniers en isobutylène.

La présente invention a donc pour objet un procédé nouveau de production d'isobutylène. Elle a aussi pour objet un procédé économique d'isomérisation de n-butylènes en isobutylène. Un autre objet de l'invention consiste à produire sélectivement de l'isobutylène à partir de n-butylènes ou d'une charge contenant des n-butylènes.

Le procédé de la présente invention consiste essentiellement à mettre en contact une charge contenant des n-butylènes avec un catalyseur consistant en silice polymorphe cristalline du type silicalite, en présence de

vapeur d'eau, le rapport molaire eau: charge étant compris entre environ 0,5 et 5.

5 Comme charge de départ pour le procédé de la présente invention, on peut utiliser du 1-butylène ou du 2-butylène pratiquement purs ou des mélanges de ces deux isomères ou encore des fractions contenant ces isomères en mélange avec d'autres hydrocarbures. On peut notamment appliquer le procédé de l'invention  
10 à des charges dont la teneur en n-butylènes est aussi faible que 10% en volume.

Le catalyseur est une silice cristalline, non modifiée, polymorphe, du type silicalite. Il s'agit donc d'une silice pratiquement pure, ce qui signifie qu'elle  
15 ne contient pas d'impureté ou d'élément modificateur ou qui n'en contient qu'à l'état de trace. Le mode de préparation et la structure de la silicalite sont décrits dans le brevet américain 4,061.724 de Grose, cité comme référence.

20 On met la charge contenant des n-butylènes en contact avec la silicalite en présence de vapeur d'eau. On sait que la silicalite est utilisée comme catalyseur d'oligomérisation d'oléfines, comme décrit dans les brevets américains 4.414.423, 4.417.086 et 4.417.088 de  
25 S.J. Miller, cités comme références. Or, on a trouvé de façon inattendue, que la présence d'eau permet non seulement d'augmenter la durée de vie du catalyseur, mais surtout, de favoriser la production d'isobutylène en réduisant la formation de produits plus lourds. Grâce  
30 à la présence de vapeur d'eau, la sélectivité en isobutylène est augmentée d'environ 50%, toutes les autres conditions restant égales. Par les termes "sélectivité en isobutylène", on entend la quantité en poids d'isobutylène formé, calculée sur 100 parties en poids de  
35 charge transformée. On obtient déjà cette amélioration de sélectivité quand le traitement de la charge a lieu en présence d'une quantité d'eau de l'ordre de 0,5 mole d'eau par mole de charge. Des essais comparatifs ont également montré qu'il est préférable de maintenir un

rapport molaire eau: charge ne dépassant pas environ 5.  
Cette limite supérieure varie notamment en fonction de  
la composition de la charge. C'est ainsi que le rapport  
5 molaire eau: charge est de préférence inférieur à  
environ 1,5 lorsque la charge traitée a une teneur  
d'environ 10% en volume de n-butylènes. En règle  
générale, on utilisera une quantité d'eau telle que le  
rapport molaire d'eau: charge soit compris entre environ  
10 0,5 et 3, ce rapport pouvant cependant être plus élevé  
quand la charge a une teneur élevée en n-butylènes.

Le procédé de la présente invention est très  
souple et on peut l'exécuter en phase gazeuse et /ou en  
phase liquide. La température de réaction est générale-  
15 ment comprise entre environ 300 et 550°C. Des tempé-  
ratures inférieures à 300°C ne donnent que de très faibles  
rendements, tandis que des températures supérieures  
à 550°C provoquent une dégradation des produits de  
réaction. En règle générale, on utilisera une tempéra-  
20 ture de l'ordre de 300°C à 500°C, et plus particulière-  
ment de 320 à 475°C. Une variation de température entre  
ces limites n'entraîne pratiquement aucune variation  
de la répartition des produits formés.

La vitesse spatiale horaire du mélange réaction-  
25 nel, exprimée par la quantité pondérale de ce mélange  
par heure et par poids de catalyseur (ou WHSV), peut  
varier entre environ 5 et 150. Elle dépend notamment  
de la composition de la charge. D'autre part, une vitesse  
spatiale élevée permet d'améliorer la sélectivité du  
30 procédé vers la production d'isobutylène, mais aux  
dépens du taux de conversion de la charge. Dans le cas  
de mise en oeuvre d'une charge consistant essentiellement  
en n-butylènes, on utilisera de préférence un WHSV de  
l'ordre de 5 à 100, tandis qu'avec une charge à environ  
35 10% de n-butylènes, le WHSV se situera surtout dans la  
gamme de 5 à 20.

La pression à laquelle on effectue la  
réaction peut varier entre des limites assez larges,  
allant par exemple d'une pression subatmosphérique

jusqu'à une pression absolue de 50 bars. Une gamme typique de pression absolue de réaction est de 0,5 à 20 bars. Il est avantageux de travailler à une pression peu élevée pour favoriser la production d'isobutylène.

L'homme de métier pourra déterminer les conditions opératoires, parmi les gammes mentionnées ci-dessus, qui conduisent aux meilleurs rendements en fonction non seulement de la composition de la charge traitée, mais aussi du résultat recherché. C'est ainsi que certaines conditions, notamment un WHSV élevé, favorisent la formation d'isobutylène avec un faible taux de conversion de la charge. Dans ces conditions, il est avantageux de récupérer l'isobutylène hors des produits de réaction, puis de recycler ces derniers pour les soumettre à un nouveau traitement en présence de charge fraîche.

On peut aussi combiner le procédé de la présente invention avec celui décrit dans la demande de brevet déposée ce jour par la Demanderesse et intitulé "Procédé de production d'isobutylène". Dans ce dernier procédé, on transforme une charge contenant du propylène en un mélange contenant de l'isobutylène et des n-butènes, à côté d'autres hydrocarbures. Après récupération éventuelle de l'isobutylène, on peut traiter ce mélange par le procédé de l'invention, afin d'augmenter le taux de production de l'isobutylène.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et ne comportent aucun caractère limitatif.

Exemple 1

On a fait passer du 1-butylène et de la vapeur d'eau sur de la silicalite à une température de 302°C et sous une pression absolue de 1 bar, avec un rapport molaire eau: charge de 3,42 et un WHSV de 6,22.

On a transformé 85,6% du 1-butylène et la sélectivité en isobutylène a été de 13,33%.

A titre de comparaison, on a effectué un essai similaire, mais en l'absence de vapeur d'eau. La sélectivité en isobutylène était seulement de 7,79%.

## Exemple 2

On a répété l'essai de l'exemple 1, mais avec un rapport molaire eau: charge de 1,66.

- 5 On a transformé 85,8% du 1-butène et la sélectivité en isobutylène a été de 12,95%.

## Exemple 3

On a fait passer une charge contenant 60% (en poids) d'isobutane, 40% de n-butylènes, ainsi que de la  
10 vapeur d'eau, sur de la silicalite à une température de 319°C, une pression absolue de 2 bars, avec un WHSV de 5,3 et un rapport molaire eau: charge de 0,88.

On a transformé 86,6% des butylènes et la sélectivité en isobutylène a été de 15,61%.

- 15 Exemple 4

On a fait passer une charge contenant 49% en poids de n-butylènes, 49,6% en poids de n-butane et 1,4% de légers, ainsi que de la vapeur d'eau, sur de la silicalite à une température de 425°C, une pression  
20 absolue de 1,6 bar avec un WHSV de 31,1 et un rapport molaire eau: charge de 1,16.

On a transformé 78,2% des butylènes et la sélectivité en isobutylène a été de 14,03%.

## Exemple 5

25 On a fait passer une charge contenant 49% en poids de n-butylènes, 49,6% en poids de n-butane et 1,4% de légers, ainsi que de la vapeur d'eau, sur de la silicalite à une température de 325°C, une pression absolue de 1,6 bar avec un WHSV de 31,4 et un rapport molaire  
30 eau:charge de 1,11.

On a transformé 79,4% des butylènes et la sélectivité en isobutylène a été de 12,5%.

Cet exemple montre que dans l'intervalle de température considéré de 300 à 500°C, une variation de température n'a que peu d'influence sur la répartition des produits formés. A titre de comparaison, on a fait passer  
35 la même charge que celle décrite ci-dessus, mais en l'absence de vapeur d'eau. Les autres conditions opératoires étaient les suivantes:

-température: 322°C

-pression absolue: 14,8 bars

-WHSV:33,2

5            On a transformé 89% des butylènes mais la sélectivité en isobutylène était seulement de 5,99%.

            Cet exemple montre qu'en l'absence de vapeur d'eau, la sélectivité en isobutylène reste très faible.

## Revendications

1. Procédé d'isomérisation de n-butylènes en iso-butylène caractérisé en ce qu'on met une charge contenant  
5 des n-butylènes en contact avec un catalyseur consistant en silice polymorphe cristalline du type silicalite, en présence de vapeur d'eau, le rapport molaire eau: charge étant compris entre environ 0,5 et 5.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
10 ce que le rapport molaire eau: charge est compris entre environ 0,5 et 3.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre environ 300° et 550°C.
- 15 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre environ 300 et 500°C.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre  
20 environ 320 et 475°C.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité pondérale de mélange réactionnel par heure et par poids de catalyseur est comprise entre environ 5 et 150.
- 25 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que cette quantité pondérale de mélange réactionnel par heure et par poids de catalyseur est comprise entre environ 5 et 100.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications  
30 1 à 7, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une pression absolue comprise entre une pression subatmosphérique et environ 50 bars.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une pression absolue  
35 comprise entre environ 0,5 et 20 bars.