

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 465 699

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 23319

(54) Procédé de traitement de mélanges d'hydrocarbures légers étherifiés pour en enlever le méthanol.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 7/148, 7/10 // 9/10, 11/09.

(22) Date de dépôt..... 19 septembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : Société dite : GULF CANADA LTD, Société de droit Canadien, résidant au
Canada.

(72) Invention de : John Donald Chase, Buenaventura Buenafe Galvez et Bruce William Lennedy.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne des perfectionnements apportés à l'épuration de courants de raffineries de pétroles, plus particulièrement de courants d'hydrocarbures oléfiniques légers contenant principalement des hydrocarbures à quatre atomes de carbone, et plus précisément un procédé dans lequel ces courants sont soumis à une éthérification avec du méthanol pour la production d'éthers dialkyls à partir des oléfines tertiaires qu'ils contiennent.

Il a été suggéré dans la technique antérieure, en particulier dans la demande de brevet français au nom de la présente Demanderesse N° 78 35511, déposée le 18 décembre 1978, que les oléfines tertiaires à chaîne ramifiée contenues dans l'essence légère de craquage catalytique (LCCG) et dans l'essence de pyrolyse partiellement hydrogénée (HPGB ou dripolene) pouvaient être avantageusement transformées en éthers dialkyls par éthérification avec un alcool primaire, soit en mélanges entre elles, soit séparément après séparation par fractionnement en diverses fractions d'hydrocarbures des oléfines tertiaires à nombre différent d'atomes de carbone. Il a aussi été proposé, après l'éthérification des oléfines tertiaires de ces essences ou fractions d'hydrocarbures, de traiter d'autres hydrocarbures des fractions, par exemple par alkylation, pour élever l'indice d'octane du produit et/ou pour abaisser sa volatilité comme composant de l'essence. Il est indiqué dans le brevet des E.U.A. N° 3.482.952 que l'alkylation du produit, qui contient encore de l'alcool n'ayant pas réagi dans l'éthérification, entraîne une grande consommation du catalyseur d'alkylation acide, et une distillation fractionnée du produit éthérifié est recommandée pour séparer une fraction riche en oléfines à bas point d'ébullition d'une fraction moins volatile riche en éthers, après quoi la fraction plus volatile riche en éthers, et dont la teneur en alcool est réduite, est alkylée.

Or, la présente Demanderesse a trouvé que, en particulier si une fraction d'un mélange d'hydrocarbures contenant principalement des hydrocarbures à quatre atomes de carbone seulement est traitée de cette manière, il

5 n'est pas possible par une simple distillation fractionnée de réaliser la séparation nécessaire du méthanol d'avec la fraction riche en oléfines à bas point d'ébullition. Les raffineries de pétroles qui ont une installation d'alkylation travaillant avec de l'acide fluorhydrique comme

10 catalyseur, ou une installation de polymérisation (polygas) travaillant avec de l'acide phosphorique comme catalyseur, préfèrent traiter dans ces installations un produit contenant moins d'environ 100 moles de méthanol par million. Or, il a été découvert qu'il existe un azéotrope à minimum

15 de méthanol et de n-butane, bien que son existence ne semble pas avoir été indiquée dans la littérature chimique, et cet azéotrope empêche la séparation efficace du méthanol, par simple distillation fractionnée, de fractions d'hydrocarbures contenant du n-butane dans des proportions

20 importantes après l'éthérification des oléfines tertiaires. Il s'ensuit que la recommandation du brevet des E.U.A. N° 3.482.952 d'une éthérification par le méthanol des oléfines tertiaires de fractions d'hydrocarbures en C_4-C_6 , suivie d'une séparation par distillation d'une partie

25 plus volatile d'hydrocarbures non-éthérifiés et de l'alkylation de cette partie séparée, n'est pas possible, en particulier si la fraction initiale d'hydrocarbures à éthérifier contient principalement des hydrocarbures à quatre atomes de carbone seulement. Conformément à la présente

30 invention, la Demanderesse a élaboré plus particulièrement un procédé de traitement d'un courant (mélange) d'hydrocarbures oléfiniques comprenant principalement des hydrocarbures à quatre atomes de carbone seulement, procédé dans lequel les oléfines tertiaires sont éthérifiées avec du

35 méthanol et une partie des hydrocarbures non-éthérifiés, séparée comme distillat du résidu contenant les éthers,

est raffinée à une qualité satisfaisante pour un emploi ultérieur dans la production d'un produit alkylé et de polygas. Ces courants d'hydrocarbures oléfiniques à éthérifier proviennent par exemple de l'effluent d'une installation
5 de craquage catalytique, ou bien d'un thermocraqueur ou d'un vapocraqueur servant surtout à la production d'éthylène, ou encore de diverses autres sources d'hydrocarbures oléfiniques principalement en C₄.

La présente invention a ainsi pour objet un
10 procédé de traitement de courants (mélanges) d'hydrocarbures oléfiniques contenant principalement des hydrocarbures en C₄ seulement comprenant du n-butane et de l'isobutylène, procédé selon lequel :

1) On fait passer le courant mélangé avec du
15 méthanol au contact d'un catalyseur d'éthérification, dans un réacteur dans lequel règnent des conditions d'éthérification, pour en éthérifier les oléfines tertiaires.

2) on fait passer l'effluent contenant les éthers formés et les hydrocarbures dans une colonne de
20 distillation fractionnée pour obtenir (a) un distillat pratiquement sans éther et contenant du méthanol distillant azéotropiquement avec le n-butane, et (b) un résidu de distillation contenant la quasi-totalité du produit éthérifié de l'effluent,

25 3) on fait passer ce distillat dans une installation d'élimination du méthanol en contact avec un courant de liquide miscible au méthanol, qui peut être de l'éthylène-glycol, du triéthylène-glycol, du propylène-glycol ou un mélange de ces corps, pour éliminer le méthanol
30 du distillat, et

4) on sépare de ce liquide le distillat à teneur en méthanol réduite.

L'éthérification catalytique d'oléfinés tertiaires, en particulier de l'isobutylène, par le méthanol,
35 est une technique bien connue et des procédés catalytiques

modernes pour sa mise en oeuvre permettent facilement d'obtenir en une seule passe des taux de conversion en éther pouvant s'élever jusqu'à 82 % ou même plus de la teneur en isobutylène de mélanges d'hydrocarbures oléfiniques principalement en C_4 . On opère parfois avec un léger excès de méthanol pour la réaction stoechiométrique avec l'isobutylène afin d'améliorer la conversion de ce dernier, mais même sans excès de méthanol, il reste un peu de méthanol dans l'effluent d'éthérification car la réaction ne peut dépasser la concentration d'équilibre du méthanol et de l'éther formé. Si l'effluent est distillé, le méthanol résiduel peut en grande partie rester dans le résidu de distillation avec l'éther bouillant plus haut, pour être mélangé à de l'essence par exemple, mais une partie doit être distillée en tête de l'effluent sous forme de l'azéotrope avec le n-butane déjà signalé, et les butènes n'ayant pas réagi distillent aussi facilement en tête. Ce distillat contient une forte proportion de butènes que l'on peut avantageusement alkyler ou polymériser pour former du polygas pour mélanger à l'essence, mais la teneur en méthanol du distillat doit d'abord être réduite pour exclure une action sur les catalyseurs qui sont employés dans les réactions précédentes. Aussi bien pour l'alkylation que pour la polymérisation on utilise des catalyseurs fortement acides qui favorisent aussi, par exemple, l'éthérification du méthanol en éther diméthylique dans les conditions appliquées, avec formation d'eau qui nuit aux catalyseurs fortement acides. De plus, l'éther diméthylique est un éther à bas point d'ébullition, qui ne convient pas dans une essence, et en outre le méthanol peut réagir avec les acides forts en les détruisant et en les empêchant ainsi d'exercer une action catalytique ultérieure.

Comme l'azéotrope binaire de méthanol et de n-butane est un azéotrope à minimum qui contient en général de l'ordre de 1 à 6 % en poids seulement de méthanol, il est impossible, du point de vue économique, de séparer

- celui-ci du distillat d'hydrocarbures principalement en C_4 par une nouvelle distillation avant de traiter ce distillat dans une unité d'alkylation ou de polygas. Ces proportions de l'azéotrope de méthanol et de n-butane sont celles
- 5 pour les pressions les plus applicables de 1 à 4 atmosphères, mais si la pression est plus élevée, l'azéotrope contient davantage de méthanol. Des mesures montrant l'effet de la pression sur la composition azéotropique sont données dans le tableau I ci-après.

10

T A B L E A U I

Effet de la pression sur la composition de l'azéotrope
n- butane-méthanol.

	Pression (Atm. Ab)	1,70	2,72	4,08	5,44
	% en poids Méthanol	1,0	2,4	4,3	6,1
15	% en poids n-Butane	99,0	97,6	95,7	93,9

- La réduction de la teneur en méthanol devant être réalisée dans toutes applications particulières de l'invention dépend de la nature particulière du procédé en aval dans lequel on utilise le courant d'hydrocarbures. On
- 20 peut déterminer la valeur exacte du taux maximal admissible de méthanol dans l'alimentation d'un tel procédé, par exemple en mettant en balance le coût en capital et le coût opératoire de l'installation d'élimination du méthanol avec l'effet préjudiciable, sur le procédé en aval, de la
- 25 teneur en méthanol spécifiée. Mais l'expérience courante avec un réacteur de polymérisation en aval indique que, dans le procédé selon cette invention, la concentration du méthanol doit être abaissée pour ne pas dépasser 100 moles par million par l'unité d'élimination du méthanol avant que le distillat
- 30 d'hydrocarbures arrive au réacteur de polymérisation. On estime de même que les teneurs en méthanol doivent être abaissées pour ne pas dépasser 300 moles par million et

50 moles par million, respectivement, avant que le distillat d'hydrocarbures arrive à un réacteur d'alkylation à acide sulfurique ou fluorhydrique comme catalyseur, respectivement.

5 Les unités d'élimination du méthanol propres à l'application de la présente invention peuvent être soit du type de l'extraction liquide-liquide, soit du type absor-
10 beur de gaz. Ce dernier est employé quand on veut opérer à une température et à une pression auxquelles le distillat contenant le méthanol et les hydrocarbures principalement
15 en C_4 est à l'état de vapeur, l'éthylène-glycol étant alors le liquide de lavage le plus approprié comme absorbant du fait de son efficacité à cet égard pour enlever le méthanol tout en réduisant au minimum l'absorption des hydrocarbures,
20 et qu'il est ensuite facilement séparé du méthanol par simple distillation, après quoi aussi bien le méthanol que l'éthylène-glycol peuvent être récupérés pour un réemploi. Des appareils d'extraction liquide-liquide pour enlever le méthanol du distillat d'hydrocarbures principalement en C_4
25 peuvent être utilisés avec, comme liquide d'extraction, tout glycol miscible au méthanol. L'éthylène-glycol est cependant préférable pour la raison que l'on vient d'indiquer, à savoir qu'il est facilement séparé du méthanol extrait par une simple distillation, les deux pouvant être
30 ensuite récupérés pour leur réemploi, mais le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol (qui sont des éthers de l'éthylène-glycol) et le propylène-glycol constituent d'autres glycols utilisables.

Si l'on choisit un absorbeur de gaz pour
30 enlever le méthanol d'un courant d'effluent en phase vapeur, cet appareil peut travailler à des températures d'environ 0 à 230°C, de préférence de l'ordre de 20 à 90°C, et le rapport des débits molaires, du liquide absorbant
35 (glycol) à la vapeur d'hydrocarbures contenant le méthanol, peut être compris entre 0,08 et 5 environ, de préférence de l'ordre de 0,15 à 0,5.

Dans le cas d'une unité d'extraction liquide-liquide avec du glycol, celle-ci peut travailler à des températures d'environ -10 à 180°C, de préférence de 10 à 65°C. Naturellement, la pression doit être supérieure à ce qu'elle est dans un absorbeur de gaz fonctionnant à la même température pour maintenir les hydrocarbures en phase liquide, et le rapport entre les débits polaires du glycol et des hydrocarbures liquides contenant le méthanol peut être compris entre 0,15 et 6 environ, de préférence entre 0,24 et 0,6.

L'installation d'élimination du méthanol de l'un ou l'autre type, extraction liquide-liquide ou absorbeur de gaz, peut être d'un type quelconque ordinaire dont on dispose pour de telles opérations. On peut employer par exemple des colonnes de contact vapeur-liquide garnies ou à plateaux, les colonnes à plateaux étant normalement plus efficaces pour une même hauteur que les colonnes garnies en ce qui concerne l'absorption, mais ces dernières étant moins coûteuses. Des considérations semblables s'appliquent aux colonnes d'extraction liquide-liquide à contre-courant, mais pour l'extraction les colonnes à éléments de garnissage sont en général préférables. On peut opérer à contre-courant ou en courants de même sens, mais le contre-courant est ordinairement plus efficace. On peut aussi employer une série de mélangeurs et de décanteurs pour la mise en contact et la séparation à divers stades de l'extraction liquide-liquide.

Le liquide miscible au méthanol qui est utilisé pour éliminer ce dernier sera de préférence le monoéthylène-glycol en raison de son efficacité et de son prix relativement bas, des glycols supérieurs comme le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol et le propylène-glycol, étant généralement plus coûteux sans être beaucoup plus efficaces.

Au premier stade du procédé selon cette invention, qui est normalement une éthérification catalytique

ordinaire avec du méthanol des iso-oléfines d'une fraction d'hydrocarbures principalement en C_4 , dans le courant d'alimentation, le rapport molaire du méthanol aux iso-oléfines est en général compris entre 0,7 et 1,3, de préférence de l'ordre de 0,9 et mieux encore de 0,95. Les catalyseurs préférés pour les éthérifications habituelles sont les résines d'échange de cations du type polystyrène-divinylbenzène, les températures d'éthérification sont ordinairement de 65 à 120°C et les pressions doivent être au moins suffisantes pour maintenir le mélange réactionnel en phase liquide. A titre d'exemple, des conditions pour une éthérification caractéristique d'une fraction d'hydrocarbures en C_4 à 19 % d'isobutylène sont une température de 125°C, une pression de 18 atmosphères et un rapport méthanol : iso-oléfine de l'alimentation de 0,95, et dans de telles conditions on a un taux de conversion de l'isobutylène de 82 % avec une résine d'échange d'ions ordinaire comme catalyseur.

Dans le second stade du présent procédé, l'effluent provenant de l'éthérification est soumis à une distillation fractionnée, effluent qui contient, d'une manière caractéristique, par exemple 23 % d'éthers (principalement le MTBE, c'est-à-dire l'éther méthyl-tertiobutylque), 76 % d'hydrocarbures (principalement en C_4) et 1 % de méthanol. Cette distillation est conduite dans des conditions de température, de pression et de reflux telles que la quasi-totalité des éthers arrivant à la colonne reste dans la fraction de queue à plus haut point d'ébullition sans qu'il en passe en tête dans la fraction de distillat, tandis qu'en même temps la majeure partie des hydrocarbures sont retirés dans le distillat. Dans ces conditions, la plus grande partie du méthanol de l'effluent demeure dans la fraction de queue mais, par suite de la formation de l'azéotrope binaire de méthanol et de n-butane, un peu de méthanol passe dans le premier distillat d'hydrocarbures. Dans la séparation de ce distillat

de la fraction de queue contenant les éthers, une partie du butane de la fraction d'hydrocarbures, par exemple de 84 %, passe dans le distillat, l'autre partie restant dans la fraction des éthers. Typiquement, cette partie de 84 %
5 du butane représente une proportion par exemple de 8 % en poids du distillat d'hydrocarbures et forme dans celui-ci un azéotrope avec le méthanol, la teneur en méthanol du distillat dépendant partiellement de la pression maintenue au cours de la distillation et aussi de la teneur du distillat en n-butane. D'une manière représentative, il peut
10 y avoir par exemple 0,4 % en poids de méthanol dans le distillat contenant 6 % de n-butane, à la sortie d'une colonne travaillant sous une pression de 3,7 atmosphères.

La présente invention sera maintenant
15 mieux comprise à l'aide des exemples suivants de modes d'exécution particuliers qui sont donnés à titre simplement illustratif, mais nullement limitatif, les proportions indiquées dans ces exemples ainsi que dans le reste de la description et dans les revendications qui suivent étant
20 des proportions pondérales à moins d'indication contraire.
EXEMPLE 1 :

On mélange avec du méthanol une fraction d'hydrocarbures oléfiniques principalement en C_4 à 19 % en poids d'isobutylène, provenant de l'effluent d'une opération
25 de craquage catalytique en lit fluidisé, dans les proportions à peu près de 0,95 mole de méthanol par mole d'isobutylène, et on fait passer le mélange en phase liquide au contact d'une résine d'échange d'ions comme catalyseur d'éthérification, à la température appropriée et à un débit
30 horaire spécifique de liquide (par unité de volume du catalyseur) d'environ 3, puis on soumet l'effluent du réacteur, contenant 76 % en poids d'hydrocarbures en C_4 , 23 % en poids d'éther méthyl-tertio-butylique et 1 % en poids de méthanol, à une distillation fractionnée dans une colonne à 40 pla-
35 teaux travaillant sous une pression de 3,7 atmosphères, pour en séparer une fraction de queue contenant la quasi-totalité des éthers avec la majeure partie du méthanol

arrivés à la colonne et une petite quantité d'hydrocarbures, d'un distillat pratiquement sans éthers et contenant 0,7 mole % (0,4 % en poids) de méthanol, le reste étant constitué par des hydrocarbures comprenant 8 % en poids de n-butane.

- 5 On fait ensuite arriver le distillat, au débit de 1,5 kg à l'heure, à la partie inférieure d'une colonne d'absorption de gaz à plateaux perforés de 25 mm de diamètre, comportant 7 plateaux et qui est maintenue à la pression atmosphérique, tout en faisant arriver au sommet de la colonne un
- 10 contre-courant d'éthylène-glycol à 22°C, au débit molaire de 0,25 par rapport au distillat. Le glycol s'écoulant dans la colonne entre en contact avec le distillat, lequel se trouve en phase vapeur dans les conditions de température et de pression régnantes, et la phase vapeur qui sort au sommet
- 15 de la colonne contient 30 moles de méthanol par million dans un mélange d'hydrocarbures qui convient parfaitement pour une alkylation catalysée avec de l'acide fluorhydrique. Ainsi, 99,5 % du méthanol qui est arrivé à la colonne d'absorption ont été éliminés par l'éthylène-glycol soutiré
- 20 au bas de la colonne et envoyé à une colonne de séparation à corps de garnissage dans laquelle le méthanol est séparé du glycol pour être recyclé à l'unité d'éthérification, tandis que le glycol soutiré par le fond de la colonne de séparation et contenant encore 240 moles par million de
- 25 méthanol, est recyclé au sommet de la colonne d'absorption.

EXEMPLE 2 :

- Cet exemple illustre l'application d'une extraction liquide-liquide pour enlever le méthanol d'un courant d'hydrocarbures avec de l'éthylène-glycol comme
- 30 agent d'extraction. Le courant de distillat d'hydrocarbures, de 1,45 kg à l'heure d'hydrocarbures en C₄ contenant 0,7 mole % de méthanol, qui dans l'exemple précédent était envoyé à une colonne d'absorption de gaz, est ici envoyé à la partie inférieure d'une colonne d'extraction de
- 35 1,52 mètre de hauteur, 5 cm de diamètre, garnie d'anneaux

de Raschig de 1,25 cm et qui est maintenue à la pression de 3,5 atmosphères, tandis qu'un contre-courant d'éthylène-glycol à 26°C arrive au sommet de la colonne dans un rapport des débits molaires de 0,36 par rapport au distillat.

- 5 Dans les conditions de température et de pression qui sont celles de l'appareil d'extraction, le distillat reste en phase liquide. Le courant liquide d'hydrocarbures retiré au sommet de l'appareil d'extraction contient 95 moles par million de méthanol et il convient pour alimenter une unité
- 10 de polygas, tandis que l'éthylène-glycol soutiré au fond de l'appareil d'extraction est envoyé à une colonne de séparation pour en séparer le méthanol, et le glycol récupéré, qui contient 180 moles par million de méthanol, est recyclé au sommet de l'extracteur.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de traitement d'un mélange

(courant) d'hydrocarbures oléfiniques, principalement en C_4 ,
seulement, comprenant du n-butane et de l'isobutylène, dans lequel ce

- 5 courant est mélangé avec du méthanol et mis en contact
avec un catalyseur d'éthérification dans des conditions
appropriées pour éthérifier les oléfines tertiaires qu'il
contient, puis le mélange ainsi obtenu, d'hydrocarbures,
d'éthers et de méthanol n'ayant pas réagi, est soumis à une
10 distillation fractionnée pour en séparer d'une part une
fraction à haut point d'ébullition contenant les éthers
formés, la majeure partie du méthanol n'ayant pas réagi
et une certaine quantité d'hydrocarbures, et d'autre part
une fraction à plus bas point d'ébullition contenant prin-
15 cipalement des hydrocarbures, et cette dernière fraction
est finalement mise en contact avec un acide fort comme
catalyseur choisi parmi des catalyseurs acides d'alkylation
et de polymérisation, procédé caractérisé en ce que, avant
la mise en contact avec le catalyseur acide, on fait passer
20 la fraction d'hydrocarbures à bas point d'ébullition en
contact avec un courant d'un liquide miscible au méthanol,
qui est de l'éthylène-glycol, du diéthylène-glycol, du tri-
éthylène-glycol, du propylène-glycol ou un mélange de
plusieurs de ces liquides, pour en éliminer le méthanol,
25 puis on sépare cette fraction, dont la teneur en méthanol a
été abaissée, du liquide miscible au méthanol, ce qui la
rend propre à des opérations d'alkylation ou de polymérisa-
tion.

2.- Procédé selon la revendication 1,

- 30 dans lequel l'installation d'élimination du méthanol est
un absorbeur de gaz, le liquide miscible au méthanol est de
l'éthylène-glycol, le distillat passe dans l'absorbeur en
phase vapeur et la vapeur de méthanol est absorbée dans la
phase liquide d'éthylène-glycol.

35 3.- Procédé selon la revendication 2,

dans lequel l'absorbeur de gaz est maintenu à une température

de 0 à 230°C et dans celui-ci le rapport du débit molaire d'éthylène-glycol au débit molaire de la vapeur de distillat est compris entre 0,08 et 5.

- 4.- Procédé selon la revendication 3,
5 dans lequel la température de l'absorbeur est de 20 à 90°C et le rapport des débits molaires est compris entre 0,15 et 0,5.

- 5.- Procédé selon la revendication 1,
dans lequel l'installation d'élimination du méthanol est un
10 appareil d'extraction liquide-liquide, dans lequel le distillat passe en phase liquide, et le liquide miscible au méthanol est de l'éthylène-glycol qui extrait le méthanol à contre-courant du distillat.

- 6.- Procédé selon la revendication 5,
15 dans lequel l'appareil d'extraction liquide-liquide est maintenu entre -10 et 180°C et le rapport du débit molaire d'éthylène-glycol au débit molaire du distillat liquide est compris entre 0,15 et 6.

- 7.- Procédé selon la revendication 6,
20 dans lequel la température est de 10 à 65°C et le rapport des débits molaires est compris entre 0,24 et 0,6.