RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 522 010**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 83 02052**

(54) **Procédé de réduction de la teneur en cyclopentadiène de courants gazeux d'hydrocarbures, notamment d'isoprène.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 G 19/073; C 07 C 7/152, 11/18.

(22) Date de dépôt ..... 9 février 1983.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *US, 22 février 1982, n° 350,915.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 26-8-1983.

(71) Déposant : Société dite : THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY. — US.

(72) Invention de : Lawson Gibson Wideman.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne la réduction de très petites quantités de cyclopentadiène (désigné ici par la suite par CPD) dans des courants gazeux d'hydrocarbures. On a trouvé qu'un certain nombre de courants d'hydrocarbures, en particulier ceux contenant des mélanges d'hydrocarbures saturés et d'hydrocarbures insaturés en C_5 contenant, par exemple, de l'isoprène, du pentane, du pentène et du CPD ont une valeur commerciale. Cependant, le CPD ou le dicyclopentadiène ont un effet d'inhibition sur la polymérisation ultérieure de l'isoprène en cis-1,4-polyisoprène. Dans la réaction de polymérisation, le catalyseur de Ziegler-Natta a tendance à être empoisonné par le CPD.

Dans une large mesure, beaucoup des composés indésirables peuvent être enlevés au moyen de la distillation du courant d'hydrocarbures. Cependant, comme les points d'ébullition des hydrocarbures en C_5 sont très proches, il est nécessaire d'effectuer la distillation dans des colonnes ayant un grand nombre de plateaux afin d'obtenir un degré de séparation convenable. Une telle distillation s'est révélée être techniquement, et économiquement inintéressante.

Un procédé connu pour enlever le CPD consiste à fixer le CPD par des composés carbonyliques tels que le benzaldéhyde, le salicylaldéhyde, l'acétophénone, la cyclopentanone, en présence d'alcoolates de métaux alcalins avec la formation des fulvènes correspondants. Un hydrocarbure décontaminé est ensuite traité avec du bisulfite de sodium et de l'eau pour enlever le composé carbonylique et les fulvènes sont éliminés par distillation. L'inconvénient de ce procédé est que l'alcoolate de métal alcalin utilisé ici comme catalyseur est onéreux et requiert une dessiccation soigneuse de l'hydrocarbure décontaminé, la consommation du catalyseur étant importante puisqu'il est décomposé par l'eau libérée lors de la fixation du cyclopentadiène. De plus, les composés carbonyliques utilisés sont capables de polymériser dans les conditions de décontamination des hydrocarbures, ce qui a pour résultat de colmater l'équipement et

d'exclure la possibilité de conditions opérationnelles stables.

Il est aussi possible d'enlever le CPD de mélanges d'hydrocarbures par dimérisation thermique et séparation du produit dimérisé d'autres hydrocarbures, tels que l'isoprène, par distillation. Cependant, la dimérisation prend beaucoup de temps pour diminuer la quantité de CPD et l'amener aux très basses concentrations admissibles pour la polymérisation de l'isoprène, et nécessite encore une séparation par distillation. De plus, les dimères de CPD résultants sont de faible valeur commerciale.

Un autre procédé connu pour enlever le 1,3-CPD d'un courant d'isoprène consiste en l'addition d'une solution d'anhydride maléique dans le diméthylformamide. La solution a un rapport pondéral d'anhydride maléique au diméthyl formamide d'environ 2 : 1. Cette solution est ajoutée au courant d'isoprène pour donner une solution à 1,6 pour cent en poids qu'on laisse réagir pendant 1-1/2 heure sans agitation. Le produit d'addition CPD-anhydride maléique et l'anhydride maléique qui n'a pas réagi sont ensuite enlevés du courant d'isoprène au moyen d'un épurateur caustique tel qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Un procédé connu pour enlever le CPD d'un mélange d'hydrocarbures contenant de l'isoprène consiste à mettre en contact le mélange contenant de l'isoprène avec un tamis moléculaire déshydraté contenant au moins un métal alcalin et ayant un diamètre de pores de plus de 0,6 nanomètre.

Un autre procédé connu pour décontaminer les hydrocarbures utilisés comme solvants et monomères dans la fabrication du caoutchouc synthétique par polymérisation stéréospécifique du CPD qui est présent à la teneur de 0,001 à 0,5 pour cent en poids desdits hydrocarbures, consiste à traiter un mélange desdits hydrocarbures et du CPD avec une cétone acyclique ayant de 6 à 12 atomes de carbone avec un excès stoechiométrique de 10-2 000 fois de la cétone par rapport au CPD en présence d'un catalyseur choisi parmi un hydroxyde de métal alcalin e t

une résine échangeuse anionique sous la forme (OH-) obtenant ainsi un fulvène, ce traitement ayant lieu en présence de 50 à 60 pour cent en poids d'un fulvène par rapport aux hydrocarbures qui ont été décontaminés, ce fulvène ayant été recyclé avec la cétone qui n'a pas réagi lors d'une précédente distillation d'hydrocarbures décontaminés ; et à séparer par distillation les hydrocarbures décontaminés ne contenant pas plus de 0,0001 pour cent en poids de CPD. L'inconvénient de ce procédé est qu'il requiert la distillation du mélange d'hydrocarbures.

Encore un autre procédé connu pour purifier l'isoprène à partir de mélanges de celui-ci avec des composés carbonyliques et du CPD produit par la décomposition catalytique du diméthyldioxane, consiste à faire passer le mélange contenant de l'isoprène à une température de 40° à 70 °C au travers d'un lit de produit solide qui comprend une résine échangeuse d'anions ou un alcali, et à soumettre ledit mélange d'isoprène à un fractionnement avec au moins 50 plateaux théoriques et un rapport de reflux d'au moins 3, à recycler de 20 à 80 pour cent en poids de l'isoprène purifié suivant le fractionnement serré en vue d'un mélange avec l'isoprène de départ à purifier.

L'invention décrit un procédé pour enlever de petites quantités de CPD dans un courant d'hydrocarbures en C_5 qui comprend la mise en contact dudit courant avec un hydroxyde de métal alcalin représentatif du groupe hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium et hydroxyde de lithium.

Suivant la présente invention, on fournit un procédé pour réduire des quantités de CPD présentes dans un courant d'hydrocarbures, en particulier ceux qui contiennent des mélanges d'hydrocarbures saturés et d'hydrocarbures insaturés en C_5 contenant, par exemple, de l'isoprène, du pentane et du pentène, qui consiste à faire passer ledit courant au travers d'un lit d'un matériau qui comprend un hydroxyde de métal alcalin.

Un avantage de la présente invention est que ce procédé réduit la présence du CPD dans un courant d'hydrocarbures à un niveau tolérable en l'absence de distillation ultérieure dudit

courant. Cet avantage aura pour résultat des économies substantielles de temps et d'argent.

En mettant en pratique la présente invention, le courant en C_5 peut être mis en contact avec le catalyseur, le courant en C_5 étant en phase vapeur ou en phase liquide. La température peut être choisie dans un large intervalle, de préférence entre 0 °C et 100 °C. A des températures supérieures à 100 °C, il y a un risque de polymérisation de l'isoprène, tandis que le refroidissement du mélange d'hydrocarbures à des températures inférieures à 0 °C est souvent difficile. On pense que, lorsque le CPD présent dans le courant en C_5 vient en contact avec le lit d'hydroxyde de métal alcalin, le sel insoluble correspondant se forme dans le lit. Il subsiste le faitque lorsque le CPD dans le courant d'hydrocarbures est recueilli dans le lit, il élimine les exigences de distillation ultérieure du courant en C_5.

La vitesse spatiale horaire du liquide, ci-après dénommée VSHL, est sensée indiquer un volume de liquide passé au travers d'un volume brut de catalyseur, qui est le volume réel plus le volume interstitiel. Par exemple, 90 ml de charge liquide d'alimentation sont passés sur 45^{cm3} (volume brut) de catalyseur en une heure pour donner une valeur de VSHL de 2. Voir Chemical Engineering Kinetics, J.M. Smith, McGraw-Hill, New York, pages 99-100 (1956). La VSHL du volume du courant d'alimentation est mesurée au moment où le courant approche le lit de catalyseur. Comme le verrait le spécialiste, si on a une VSHL excessive, le temps de contact du courant d'alimentation avec le catalyseur sera insuffisant pour convertir le CPD en un sel insoluble. En conséquence, si la VSHL est trop basse, il en résulte un temps de contact qui serait industriellement irréalisable. De préférence, la valeur de la VSHL va de 0,1 à 30, et mieux encore de 0,48 à 10.

L'hydroxyde de métal alcalin peut être utilisé sous toute forme qui permet un bon contact avec le courant d'hydrocarbure en C_5 à traiter, par exemple sous la forme de poudres,

pillules, granulés, bâtonnets, pastilles, etc. De préférence, le diamètre de la forme est tel qu'elle peut passer au travers d'un tamis de 0,177 mm d'ouverture de mailles.

L'hydroxyde de métal alcalin peut être utilisé sans support inerte ; cependant, il est conseillé d'utiliser l'hydroxyde de métal alcalin sur un support inerte pour augmenter encore plus la surface spécifique du catalyseur. Des exemples de tels supports inertes sont le gel de silice, le corindon, la celite, Al_2O_3 et SiO_2.

Le support de l'hydroxyde de métal alcalin peut être n'importe quel support qui n'agit pas au détriment de l'activité de l'hydroxyde de métal alcalin et possède une bonne surface spécifique d'au moins 10 m^2/g.

L'hydroxyde de métal alcalin peut représenter de 1 à 50 pour cent du poids de l'hydroxyde de métal alcalin chargé. En conséquence, le support représente de 99 à 50 pour cent en poids par rapport à l'hydroxyde de métal alcalin chargé. De préférence, l'hydroxyde de métal alcalin chargé représente de 10 à 40 pour cent en poids de l'hydroxyde de métal alcalin.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention. Tous les pourcentages sont basés sur les pourcentages en poids du courant global sauf indication contraire.

EXEMPLE 1 - 17

50 ml d'un courant d'hydrocarbures en C_5 contenant 5,2 % d'isoprène et 12,2 ppm de CPD (rapporté au courant) est mis en contact avec des quantités variables d'hydroxydes de métaux alcalins. Tous les échantillons sont agités mécaniquement durant le temps de séjour afin d'assurer un contact convenable du courant avec les hydroxydes de métaux alcalins. L'agitation a lieu avec un agitateur Burrel. Après agitation, le courant d'hydroxyde de métal alcalin - hydrocarbures en C_5 est filtré et analysé. Comme il apparaît dans le Tableau 1, des formes variées (c'est-à-dire en poudre et en pastilles) d'hydroxydes de métaux alcalins ont été essayés. Comme il apparaît dansle Tableau 1, on a utilisé des temps de séjour variables.

TABLEAU 1

Ex.	Forme du catalyseur &	Quantité	Temps de séjour (heures)	Enlèvement d'isoprène (%)	Réduction de CPD (%)
1	NaOH Pastilles (6,35mm de diamètre)	(1,0g)	16	0	34
2	NaOH Poudre (moins de 0,177mm)	(1,0g)	16	0	34
3	" "	(5,0g)	16	0	92
4	" "	(10,0g)	16	0	100
5	KOH Poudre "	(5,0g)	16	0	100
6	" "	(10,0g)	16	0	100
7	" "	(20,0g)	1	0	100
8	NaOH Poudre "	(20,0g)	4	0	100
9	KOH Poudre "	(20,0g)	16	0	100
10	" "	(5,0g)	1/3	0	100
11	" "	(5,0g)	16	0	100
12	" "	(10,0g)	16	0	100
13	" "	(20,0g)	1	0	100
14	" "	(1,0g)	1/3	0	9
15	" "	(1,0g)	1	0	54
16	" "	(1,0g)	2	0	65
17	" "	(1,0g)	4	0	100

2522010

EXEMPLE 18

200 ml d'un courant d'isoprène de haute pureté (98-99%) contenant 18 ppm de CPD (sur la base de la teneur en isoprène) est mis en contact avec 20 grammes de KOH en poudre. Le temps de séjour du courant est de 20 minutes. Le courant KOH en poudre-isoprène est filtré et soumis ensuite à l'analyse. L'analyse montre que le courant contient 98-99 % d'isoprène avec 0 ppm de CPD.

EXEMPLE 19-20

Une réaction en continu sur lit fixe est effectuée en ajoutant directement 75 cm^3 de KOH en poudre dans le réacteur. Un courant d'hydrocarbures en C_5 contenant 5,2 % en poids d'isoprène et 12 ppm de CPD (par rapport au poids total du courant) est mis en contact avec le lit de KOH en poudre. Le courant d'hydrocarbures est réglé à 23 °C. sous forme d'un courant descendant sur KOH en poudre. Le courant a une VSHL de 0,48. Le réacteur est à la pression atmosphérique et l'effluent en C_5 est recueilli dans un récipient refroidi par un mélange glace carbonique acétone. De l'azote au débit de 7 ml/min a été utilisé comme gaz porteur dans le même sens que le courant. Le tableau 2 donne les résultats.

TABLEAU 2

Ex.	Forme du catalyseur	Temps de séjour (heure)	Enlèvement Isoprène(%)	Enlèvement CPD(%)
19	KOH en poudre (moins de 0,177mm)	1	0	100
20	"	2	0	100

Dans un but de comparaison, des types variés de composés ont été mis en contact avec un courant d'hydrocarbures en C_5 contenant 5,2 % en poids d'isoprène et 12 ppm de CPD (rapporté au poids total du courant). Toutes les réactions d'hydroxyde de métaux non-alcalins suivantes ont été effectuées dans un récipient de 100 ml séché à chaud sous azote.

TABLEAU 3

Ex.	Constituants du lit	Quantité	courant en C_5 (ml)	Enlevé Isoprène (%)	Enlevé CPD (%)
21	BH_3/THF	(0,98 mmole)	20	23	35
22	CuCl	(1,0 mmole)	20	2	18
23	$FeCl_3$	(1,0 mmole)	20	81	100
24	$AlCl_3$	(1,0 mmole)	20	11	65
25	Tamis moléculaire 3A	(1 g)	20	8	59
26	Tamis moléculaire 4A	(1 g)	20	6	29
27	Tamis moléculaire 10X(8A)	(1 g)	20	25	53
28	Amberlyst (résine échangeuse d'ions) XN-1010	(0,5g)	50	9	47
29	Nickel de Raney T-1	(1 g)	50	13	59
30	Al_2O_3 actif (déshydraté)	(0,5g)	50	2	54
31	Octoate de Co (réduit) (triéthylaluminium)	(0,25 mmole)	20	11	35
32	Octoate de Fe (réduit) (triéthylaluminium)	(0,25 mmole)	20	13	24

2522010

EXEMPLE 33-36

50 ml d'un courant d'hydrocarbures contenant 57 % d'isoprène, 24 ppm de CPD, 38 ppm de pentyne-1, 44 ppm d'isopryne et 59 ppm de pentyne-2, est mis en contact avec des quantités variables de KOH en poudre (diamètre inférieur à 0,177 mm). Le Tableau 4 donne les résultats de réduction du CPD en présence d'autres hydrocarbures en C_5. Le temps de séjour est de 4 heures.

TABLEAU 4

Ex.		Isoprène (%)	CPD (ppm)	Pentyne (ppm)	Isopryne (ppm)	Pentyne (ppm)
Témoin		57	24	38	44	59
Après traitement avec KOH en poudre < 0,177 mm						
	KOH					
33	0,1g	57	19	38	45	60
34	0,5g	57	17	40	47	59
35	1,0g	57	0	38	46	60
36	5,0g	57	0	35	44	59

EXEMPLE 37-40

50 ml d'un courant d'hydrocarbures contenant 58 % d'isoprène et 8 ppm de CPD, 13 ppm de pentyne-1, 17 ppm d'isopryne et 19 ppm de pentyne-2 est mis en contact avec des quantités variables de KOH en poudre (diamètre inférieur à 0,177 mm). Le tableau 5 donne les résultats de la réduction du CPD en présence d'autres hydrocarbures en C_5. Le temps de séjour est de 4 heures.

TABLEAU 5

Ex.		% Isoprène	CPD (ppm)	1-Pentyne (ppm)	Isopryne (ppm)	2 Pentyne (ppm)
Témoin		58	8	13	17	19
Après traitement avec de la poudre de KOH 0,177 mm						
	KOH					
37	0,5g	58	6	13	16	22
38	1,0g	58	3	14	16	23
39	2,0g	58	0	11	15	24
40	3,0g	58	0	11	14	23

EXEMPLE 41-44

Des réactions en continu sur lit fixe sont effectuées en ajoutant directement 75 cm^3 de KOH en poudre dans le réacteur. Un courant d'hydrocarbures en C_5 contenant 5 % en poids d'isoprène, 95 % de n-pentane et 14 ppm de CPD (par rapport au poids total de courant) est mis en contact avec le lit de KOH. Le courant d'hydrocarbures est réglé à 23 °C en courant ascendant à l'intérieur du réacteur. On a fait varier la vitesse d'écoulement et la taille des particules de KOH. Les analyses des courants de produit sont données en ppm de CPD. Voir tableau 6 .

TABLEAU 6

		Gammes de tailles de particules (mm)		
Ex.	LHSV	0,043	0,297 - 0,594	0,594-2
41	3,98	0	0	0,9 ppm
42	7,96	0	1,1 ppm	3,0 ppm
43	15,92	1,0 ppm	5,8 ppm	11,3 ppm
44	23,89	1,5 ppm	11,4 ppm	12,5 ppm

REVENDICATIONS

1 - Procédé de réduction de la teneur en cyclopentadiène présent dans un courant d'hydrocarbures en C_5 caractérisé en ce qu'on met en contact ledit courant avec un hydroxyde de métal alcalin choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium.

2 - Procédé suivant la revendication 1 pour la réduction de la teneur en cyclopentadiène présent dans un courant d'hydrocarbures en C_5 contenant de l'isoprène et du cyclopentadiène caractérisé en ce qu'on met en contact ledit courant à une température de 0 °C à 100 °C avec un hydroxyde de métal alcalin choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium.

3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydroxyde de métal alcalin est disposé sur un support inerte.

4 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le support inerte est choisi parmi l'oxyde de silicium, le corindon, la célite et l'oxyde d'aluminium.

5 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que ledit courant à une valeur de VSHL de 0,1 à 30.

6 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'hydroxyde de métal alcalin est de l'hydroxyde de potassium en poudre.

7 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que ledit courant a une valeur de VSHL de 0,48.

8 - Procédé suivant la revendication 1, pour la réduction de la teneur en cyclopentadiène dans un courant d'hydrocarbures en C_5 contenant de l'isoprène et du cyclopentadiène caractérisé en ce qu'on met en contact ledit courant avec un hydroxyde de métal alcalin, le produit de réaction du cyclopentadiène et de l'hydroxyde de métal alcalin étant un sel insoluble.

9 - Procédé de purification d'un courant d'isoprène dans lequel le contaminant est du cyclopentadiène, caractérisé

en ce qu'on fait passer ledit courant à travers un lit d'hydroxyde de métal alcalin.