(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 551 055**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 07722**

(51) Int Cl⁴ : C 07 C 2/02.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 18 mai 1984.

(30) Priorité : US, 20 mai 1983, n° 496,380.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 1er mars 1985.

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

(71) Demandeur(s) : *COSDEN TECHNOLOGY INC.* — US.

(72) Inventeur(s) : James R. Butler.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : R. Baudin.

(54) Procédé de transformation d'oléfines en hydrocarbures à poids moléculaire élevé, en présence de catalyseur de type silicalite.

(57) On décrit un procédé pour transformer un courant gazeux comprenant des hydrocarbures oléfiniques, en des hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé comme ceux de la gamme des essences incluant également les hydrocarbures aromatiques.

Le procédé consiste à faire passer cette charge dans des conditions de conversion appropriées dans une zone réactionnelle contenant une silice cristalline polymorphe du type silicalite comme catalyseur.

La charge peut contenir des poisons de catalyseur comme des oxydes de carbone, de l'eau et des composés sulfurés habituellement présents dans les charges provenant des unités de craquage catalytique en lit fluidisé.

FR 2 551 055 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention se rapporte à un procédé pour transformer des charges d'hydrocarbures gazeux incluant notamment un mélange d'oléfines contenant des poisons de catalyseur comme l'eau, des oxydes de carbone, des composés sulfurés, en des hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé comprenant notamment des produits de la gamma des essences, et contenant des composés aromatiques.

La transformation des oléfines en composés aromatiques est bien connue de l'état de la technique. Selon le brevet US 4 238 318 de Kouwenhouven, on propose de mettre en contact des oléfines C_2-C_5 ou des mélanges de celles-ci avec des paraffines C_1-C_5, à des températures élevées et en présence d'un catalyseur du type aluminosilicate, pour produire un mélange d'hydrocarbures oléfiniques de la gamme des essences mais contenant moins de 20% en poids de composés aromatiques . On utilise un procédé en deux étapes dans lequel les oléfines inférieures sont d'abord oligomérisées en oléfines à plus haut poids moléculaire, et l'on fait passer ensuite ces dernières sur un catalyseur du type aluminosilicate de manière à former des composés de la gamme des essences et contenant des composés aromatiques. Cependant, dans la première étape du procédé, on doit utiliser des conditions beaucoup plus douces que celles appliquées dans la seconde étape qui se rapporte à l'aromatisation.

Selon le brevet US 3 756 952 de Cattanach, on transforme une charge d'hydrocarbures liquides comprenant essentiellement des paraffines, des oléfines, des naphtènes et des mélanges de ceux-ci ayant un point d'ébullition dans la gamme des C_5 et hydrocarbures supérieurs, en des hydrocarbures aromatiques en présence d'un catalyseur aluminosilicate cristallin du type ZSM-5.

Selon le brevet US 3 760 024 de Cattacnach, on transforme une charge consistant essentiellement en paraffines C_2-C_4 et/ou oléfines, en hydrocarbures aromatiques en présence également d'un catalyseur aluminosilicate cristallin

du type ZSM-5.

Dans les opérations usuelles de raffinerie, on utilise une quantité importante d'éthylène et de propylène comme gaz combustible pour des opérations de chauffage. Ainsi par exemple, le gaz non traité sortant du craqueur catalytique à lit fluidisé , utilisé souvent comme charge combustible, contient beaucoup d'éthylène et de propylène mais aussi des poisons comme les oxydes de carbone et du sulfure d'hydrogène. De plus, ces gaz contiennent généralement des grandes quantités d'eau ; normalement cette teneur est voisine de celle du point de saturation de ces gaz.

Ces courants de raffinerie seraient beaucoup plus valorisables s'ils pouvaient être convertis en essence plutôt qu'en charge de chauffage. Bien que l'on ait décrit des procédés pour transformer ces hydrocarbures oléfiniques en hydrocarbures aromatiques, il faut noter que ces procédés utilisent des catalyseurs qui subissent des dégradations s'ils sont exposés à l'eau, aux oxydes de carbone ou à des composés sulfurés. En particulier, les aluminosilicates du type ZSM-5 sont bien connus pour ne pas être appropriés et pour perdre leur activité en présence d'eau ou de vapeur d'eau.

Il serait dès lors souhaitable de posséder un procédé pour transformer ces gaz résiduels contaminés des courants de raffinerie, et qui contiennent de l'éthylène et du propylène, en des produits à poids moléculaire plus élevé, comprenant ceux de la gamme des essences.

Il serait également souhaitable d'utiliser un catalyseur qui ne soit pas affecté par la présence de ces contaminants.

Récemment, on a trouvé que des catalyseurs du type silice polymorphe cristalline, préparés selon des méthodes spécifiques, connus sous le nom de silicalite, pouvaient être utilisés dans les procédés de transformation d'hydrocarbures oléfiniques. Ces catalyseurs ne se

désactivent pas en présence d'eau, d'oxydes de carbone ou de composés sulfurés.

Le procédé de la présente invention pour transformer une charge d'hydrocarbures gazeux comprenant un mélange d'hydrocarbures oléfiniques, en des hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé, est caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer cette charge dans des conditions appropriées de conversion, dans une zone réactionnelle contenant une silice polymorphe cristalline non modifiée comme catalyseur.

La majorité des mélanges d'hydrocarbures oléfiniques comprend les compositions d'éthylène et de propylène qui peuvent être trouvées dans les gaz résiduels provenant des unités de craquage catalytique en lit fluidisé. Les oxydes de carbone sont généralement le monoxyde et le dioxyide de carbone, tandis que comme composé sulfuré on rencontre le plus souvent le sulfure d'hydrogène. La quantité de sulfure d'hydrogène généralement présente est inférieure à 20% en mole de la quantité d'hydrocarbures oléfiniques, tandis que la quantité d'oxydes de carbone ne dépasse pas 5% en mole de la quantité d'hydrocarbures oléfiniques. De plus, ces gaz contiennent une quantité d'eau correspondant à celle du point de saturation de ces gaz.

Comme conditions de conversion, on peut citer des températures comprises entre 350 et environ 650°C, des pressions comprises entre 207 kPa et environ 2070 kPa, et une vitesse spatiale horaire en poids comprise entre environ 5 et 50 basée sur le poids de la charge totale par poids de catalyseur et par heure.

Par hydrocarbures de la gamme des essences il faut entendre les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques compris entre environ C_5 et C_{12}, mais qui ne comprennent pas les additifs non hydrocarbures qui sont ajoutés habituellement aux essences. Par contre, certains C_4 comme l'isobutylène peuvent également être compris dans les hydrocarbures de la gamme des essences.

Les poisons des catalyseurs, comme définis dans le "Condensed Chemical Dictionary" de G. Hawley, sont ceux connus pour réduire ou détruire l'activité d'un catalyseur, et en particulier les composés ayant un effet néfaste sur les alumino-silicates, comme les zéolithes. Une caractéristique principale de la présente invention consiste en l'utlisation d'un catalyseur pour transformer les courants d'hydrocarbures oléfiniques en hydrocarbures à poids moléculaires plus élevés, en présence de poisons de catalyseur comme l'eau, les oxydes de carbone ou les composés sulfurés.

Il est bien connu que l'eau est un poison des catalyseurs du type aluminosilicate; il faut d'ailleurs l'enlever des charges avant de les faire passer sur ces types de catalyseurs. On croit généralement que l'activité de ces catalyseurs est proportionnelle à leur teneur en aluminium, et que la vapeur d'eau déaluminise progressivement le réseau, désactivant ainsi le catalyseur. Selon une autre théorie, l'eau se combine avec l'aluminium présent et affecte défavorablement les sites actifs du catalyseur.

En ce qui concerne les oxydes de carbone et les composés sulfurés, qui sont aussi des poisons de catalyseurs, on croit qu'ils occupent les sites acides où la plupart de l'activité catalytique se produit. Sans pour autant être lié par la théorie avancée, on croit que le catalyseur du type silicalite de la présente invention résiste à l'empoisonnement par ces contaminants.

En plus des distinctions du point de vue physique, qui caractérisent la silice polymorphe cristalline des conventionnelles zéolithes de type aluminosilicate, il existe encore beaucoup d'autres distinctions qui apparaîtront dans la description de leur utilisation comme catalyseur de transformation d'hydrocarbures oléfiniques. Ainsi, une zéolithe du type ZSM perd rapidement son activité catalytique en présence de quantités d'eau

même très faibles, tandis que la silice polymorphe cristalline de l'invention peut être utilisée comme catalyseur de conversion d'oléfines , même en présence d'eau et/ou de vapeur d'eau. De plus, les catalyseurs utiles dans la présente invention ne sont pas modifiés, c'est-à-dire qu'aucun traitement chimique, thermique ou à la vapeur des catalyseurs tels que synthétisés n'est nécessaire avant de les utiliser dans le procédé décrit ci-après.

On peut réaliser le procédé de l'invention avec divers équipements comprenant un réacteur comportant une zone de transformation d'hydrocarbures qui contient de la silicalite comme catalyseur. Il est entendu que l'on peut utiliser un simple lit ou des lits multiples de catalyseur dans la zone de réaction, la réaction étant réalisée en lit fixe, lit mobile ou en lit fluidisé.

On peut mélanger et préchauffer les réactifs avant de les introduire dans la zone de réaction dans laquelle ils entrent en contact avec les lits de catalyseur, dans des conditions de conversion appropriées, et qui seront définies ci-après. Après un temps de séjour contrôlé dans la zone de réaction, la charge d'hydrocarbures convertis sort du réacteur. On collecte alors les produits désirés en les refroidissant ou par toutes autres techniques de récupération bien connues.

Selon un mode d'exécution préféré, le catalyseur de type silicalite employé dans la présente invention est utilisé pour transformer un courant de raffinerie contenant un mélange d'hydrocarbures oléfiniques contaminés avec soit des composés sulfurés, des oxydes de carbone, de l'eau ou un mélange de ces trois contaminants. On peut trouver ces courants de raffinerie dans les gaz résiduels de toute unité de production d'oléfines, comme une unité de craquage catalytique en lit fluidisé, une unité de craquage catalytique en lit mobile, une unité de viscoréduction, une unité de cokage ou une unité de Dubbs.

Selon le procédé de la présente invention , la charge provenant des gaz de sortie des courants de raffinerie peut être dirigée directement au réacteur de conversion des oléfines, sans devoir lui faire subir un prétraitement pour en enlever les composés sulfurés, les oxydes de carbone ou l'eau. Il faut cependant tenir compte qu'une certaine quantité d'eau sera enlevée de ce courant gazeux au moyen d'un équipement normal de séparation, comme un absorbeur primaire ou secondaire, du type éponge. Bien que les oléfines que l'on rencontre les plus souvent dans ces gaz soient l'éthylène et le propylène, il faut savoir qu'ils pourraient en contenir d'autres comme le butène, et que le procédé de l'invention est approprié pour les traiter.

Selon un mode d'exécution préféré, on transforme la charge d'hydrocarbures oléfiniques en hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé en présence de silicalite comme catalyseur et sous des conditions de conversion comprenant une température d'entrée comprise entre environ 350°C et environ 650°C, de préférence entre environ 380°C et environ 520°C, une pression comprise entre environ 207 kPa et environ 2070 kPa , de préférence entre environ 690 et environ 1380kPa.

Généralement, on introduit la charge à un débit tel que la vitesse spatiale horaire en poids, exprimée par le poids de la charge totale traitée en 1 heure et rapportée au poids de catalyseur, est comprise entre environ 5 et 50, et de préférence entre environ 10 et 20.

Lorsque l'on applique le procédé de l'invention pour produire des hydrocarbures de la gamme des essences, à partir d'oléfines, les silicalites utilisées comme catalyseurs sont celles dont la taille des cristallites est comprise entre environ 1 micron et environ 5 microns. On a constaté que les silicalites ayant des plus petites tailles de cristallites sont plus actives catalytiquement. Le catalyseur utilisé dans le procédé de la

présente invention est une vraie silice cristalline par opposition aux zéolithes qui par définition sont des silicates d'aluminium ou soit de sodium, soit de calcium, soit des deux, et qui présentent une capacité d'échange. Les silices cristallines utilisées comme catalyseurs dans le procédé de l'invention sont des silices polymorphes dont la structure a été désignée par le terme "silicalite". Ces silicalites, par opposition aux zéolithes alumino-silicates, ne présentent pas de propriétés d'échange appréciables. L'aluminium peut être présent dans la silicalite mais cette présence résulte d'impuretés de la source de silice utilisée pour préparer le catalyseur. Cependant, les silicalites contenant ce type d'aluminium ne peuvent en aucun cas être considérées comme un métallosilicate puisque les tétraèdres AlO_4^- ne forment pas une partie du réseau de la silice cristalline.

La méthode de préparation des catalyseurs du type silicalite utilisés dans la présente invention est décrite dans le brevet US 4 061 724 de Grose.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer le procédé de la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

On a réalisé la réaction dans une unité pilote ayant un réacteur à lit fixe. On a collecté un échantillon de gaz de sortie d'un catalyseur à lit fluidisé à la sortie du second absorbeur éponge. Dans certains cas, comme il a été expliqué, le sulfure d'hydrogène a été éliminé du courant gazeux. La composition de ce courant gazeux, exprimée en base molaire par rapport à la composition totale, est donnée dans le Tableau suivant.

Composition	Essais 1 et 2	Essais 3 - 7	Essai 8
N_2	11,4	12,8	13,2
H_2	10,6	16,1	14,9
C_1	21,3	25,1	23,3
C_2	11,3	13,5	12,5
C_2	10,9	12,6	11,7
C_3	9,7	5,4	3,4
C_3	10,4	9	8
C_4	1,3	1,1	1,0
C_4	0,8	0,9	0,9
iso-C_5	0,1	0,1	0,1
n-C_5	0,1	--	--
C_5^+	0,5	0,2	0,6
CO_2	1,8	0,4	1,9
CO	2,1	2,5	2,2
H_2S	7,4	--	6,3

On a introduit ce gaz de sortie dans un réacteur et on l'a chauffé avant qu'il atteigne la zone réactionnelle qui contenait un lit de silicalite comme catalyseur, dont la dimension des particules était de 420 à 850 µm , la hauteur du lit de catalyseur était d'environ 10 cm. Le réacteur était constitué par un cylindre à double enveloppe de 1,22 m de long et ayant un diamètre extérieur de 12,7 mm avec une paroi d'isolation de 6,35 mm. Dans certains cas, on injecte de l'eau dans le réacteur en même temps que la charge. On utilise un séparateur gaz-liquide à haute pression pour séparer la phase liquide.

On a réalisé huit essais et les produits de réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, pour obtenir la composition des produits formés ainsi que le rendement par rapport aux produits présents dans la charge de départ. On a indiqué les résultats dans le Tableau I. Les résultats indiqués au Tableau I proviennent de la moyenne effectuée sur cinq échantillons par essai, sauf si d'autres indications sont fournies.

Les produits liquides comprennent des hydrocarbures

non-aromatiques, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène et les hydrocarbures en C_9^+ . Le taux de conversion moyen des oléfines en hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé, basé sur le poids d'oléfines dans la charge, est supérieur à 40%.

TABLEAU I

Essai	Temp. moyenne entrée/°C	Pression moyenne entrée/kPa	Vapeur	H_2S	WHSV moyenne	Rendement moyen en produits liquides isolés (% poids sur la charge)
1	346	552	non	non enlevé	52 (c) 14 (b)	3,09 (5)
4	446	552	non	enlevé	42 (a)	3,74
					10 (d) (1)	
8	412	1070	non	non enlevé	12	5,54
3	414 (d) 454 (c) (2)		non	enlevé	10	6,63
6	400	621	non	enlevé	14	3,67
7	396	586	0,4ml/min.	enlevé	14	1,91
5	450	703	0,4ml/min.	enlevé	12	3,52

Essai	Teneur moyenne en aromatiques dans les produits liquides isolés (% poids de produits liquides)	Rendement total moyen incluant $C_4^=$ (% pds de la charge)	Rendement total moyen sans $C_4^=$ (% poids de la charge)	Rendement total moyen sans $C_4^=$ (3) (4)
1	10,44	13,58	10,76	34,51
4	34,67	16,17	12,36	35,87
8	59,83	20,71	17,18	55,0
3	68,92	15,37	14,08	40,88
6	58,78	21,93	18,19	52,81
7	53,81	18,55	14,57	42,30
5	70,20	15,48	12,23	35,50

(a) : 1 échantillon

(b) : 2 échantillons

(c) : 3 échantillons

(d) : 4 échantillons

(1) : La conversion des $C_2^=$ et $C_3^=$ augmente lorsque la WHSV diminue.

(2) : La conversion des $C_2^=$ et $C_3^=$ diminue lorsque la température augmente.

(3) : Rendement en % poids basés sur la quantité d'oléfines dans la charge.

(4) : On a inclus les hydrocarbures C_5^+ trouvés dans la charge.
On a estimé qu'ils avaient un poids moléculaire de 78.

(5): Le liquide d'un échantillon contenait 1,5% en poids de soufre,

WHSV: Vitesse spatiale horaire en poids de la charge.

Dans le procédé de l'invention, on a ajouté l'eau à la charge parce que lorsqu'elle est transformée en vapeur à l'intérieur du réacteur, on a constaté que cela ralentissait la désactivation de la silicalite utilisée comme catalyseur. La quantité d'eau ajoutée était beaucoup plus élevée que celle que l'on trouve dans une charge d'hydrocarbures oléfiniques complètement saturée et déterminée dans les conditions de pression et température régnant à l'entrée du réacteur.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de modes d'exécution particuliers, ceux-ci ne constituent en aucun cas un caractère limitatif de l'invention. Il est entendu que des modifications peuvent également être apportées au procédé de l'invention sans pour autant sortir de son cadre.

Revendications :

1. Procédé pour transformer une charge d'hydrocarbures gazeux comprenant un mélange d'hydrocarbures oléfiniques contenant des poisons de catalyseur, en des hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé, caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer cette charge, dans des conditions appropriées de conversion, dans une zone réactionnelle contenant une silice cristalline polymorphe non modifiée de type silicalite comme catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé sont de la gamme des essences.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les poisons de catalyseurs sont choisis parmi le soufre, les composés sulfurés, en particulier le sulfure d'hydrogène, les oxydes de carbone, l'eau ou des mélanges de ceux-ci.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les hydrocarbures oléfiniques contiennent principalement de l'éthylène , du propylène ou leurs mélanges.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la charge est un courant gazeux résiduel provenant d'une unité de craquage catalytique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on fait passer la charge dans la zone réactionnelle contenant la silicalite comme catalyseur à une température comprise entre environ 350 et 650°C, à une pression comprise entre environ 207 et 2070 kPa et à une vitesse spatiale horaire en poids du mélange d'hydrocarbures oléfiniques comprise entre environ 5 et environ 50, basée sur le poids de la charge.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que

a) la quantité de composés sulfurés représente moins de 20% en mole des hydrocarbures oléfiniques;

b) la quantité d'oxydes de carbone représente moins de 5% en mole des hydrocarbures oléfiniques;

c) la quantité d'eau est au moins celle contenue par une charge complètement saturée dans les conditions de pression à l'entrée du réacteur et à température ambiante.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on introduit l'eau dans le réacteur en même temps que la charge, en une quantité supérieure à celle contenue dans une charge complètement saturée dans les conditions de pression à l'entrée du réacteur et à température ambiante.