

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 23183

(54) Procédé d'obtention d'une oléfine par décomposition de l'éther correspondant.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 1/20.

(22) Date de dépôt..... 29 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 17 du 30-4-1982.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, organisme professionnel, résidant en France.

(72) Invention de : Bernard Juguin, Jean Miquel, Michel Hellin et Bernard Torck.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un procédé et un catalyseur permettant l'obtention d'oléfinés très purs de formule $R_2 - CH = C \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_3 \end{smallmatrix}$ à partir des éthers correspondants

de formule $R_2 - CH_2 - C \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_3 \end{smallmatrix} - OCH_2 - R$ où R, R_1 , R_2 et R_3 , identiques

- 5 ou différents, sont des radicaux alkyle, arylalkyle, aryle ou alkylaryle, R_2 et R pouvant en outre être un atome d'hydrogène.

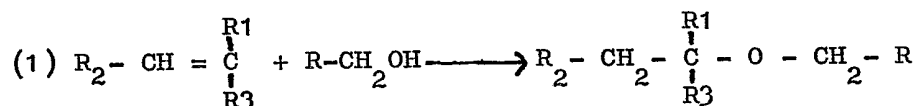
On sait que les hydrocarbures oléfiniques mis en contact avec un acide tel que l'acide sulfurique, ou avec
10 un solide ayant des caractéristiques acides appropriées, réagissent avec les alcools pour donner des éthers. La vitesse de cette réaction dépend des conditions opératoires (pression, température temps de contact, etc) employées pour effectuer cette réaction.

- 15 Un choix judicieux des conditions opératoires, permet de faire réagir sélectivement, dans une charge oléfinique, les oléfinés de formule $R_2 - CH = C \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_3 \end{smallmatrix}$ (c'est à dire ayant un carbone tertiaire au voisinage immédiat de la double liaison), avec au moins un alcool primaire, de formule
20 $R - CH_2 OH$, pour former des tertio-alkyl éthers, selon la réaction (1) de la page suivante.

Ces tertio-alkyl éthers peuvent à leur tour être décomposés, en présence d'un catalyseur et sous des conditions opératoires appropriées, pour donner, sélective-
25 ment, l'alcool et l'oléfine de départ qu'on appelle parfois oléfine tertiaire dans la littérature.

Ces 2 réactions successives ont été utilisées dans l'art antérieur pour l'obtention d'oléfinés dites tertiaires à partir d'une coupe oléfinique : Ainsi, on trouve

décrits dans la littérature des procédés de préparation d'oléfines tertiaires (isobutène, isopentène, etc..) de pureté élevée, basés sur "l'extraction", sélective des oléfines tertiaires d'une coupe oléfinique, c'est à dire le traitement de l'oléfine tertiaire par un alcool, en profitant de la sélectivité de la réaction (1) qui permet d'obtenir l'éther tertiaire correspondant :



L'oléfine, dite tertiaire, cherchée est ainsi séparée sous forme d'éther, que l'on isole aisément, par simple distillation du mélange soutiré de la zone de réaction, mélange contenant les hydrocarbures n'ayant pas réagi, l'excès d'alcool (généralement primaire) et l'éther formé.

L'étape finale du procédé est alors la décomposition de l'éther obtenu en ses constituants de départ : l'alcool et l'oléfine tertiaire cherchée. L'alcool peut être recyclé en vue de le faire de nouveau réagir avec les oléfines tertiaires de la coupe fraîche utilisée comme charge.

Mais cette réaction de décomposition, jusqu'à présent, n'était pas assez sélective en raison des réactions parasites qui l'accompagnent et qui diminuent les rendements en oléfine tertiaire et en alcool récupéré.

Ces réactions parasites sont notamment celles du type suivant :

- L'alcool formé peut réagir avec lui-même en se déshydratant pour donner un éther et de l'eau (par exemple le diméthyléther et de l'eau dans le cas où l'alcool est le méthanol).

- l'oléfine obtenue peut se dimériser, voire se trimériser.

- l'oléfine peut aussi s'hydrater pour donner l'alcool tertiaire correspondant.

5 Etant donné que les oléfines tertiaires recherchées constituent une matière première très recherchée pour la préparation de dérivés (par exemple, essences, alkylats, polymères et autres produits chimiques), il est donc de première importance de les obtenir à l'état le plus
10 pur possible.

Les catalyseurs utilisés jusqu'à présent pour cette réaction de décomposition des éthers tertioalkyliques ne sont pas assez sélectifs, car dans la plus grande partie des cas, ils favorisent la formation d'éthers dialkyls
15 (ou dialkyl éthers) par une réaction de deshydratation des alcools primaires correspondants qui se sont formés. Cette réaction parasite est d'autant plus favorisée que la température de réaction est plus élevée; or, beaucoup des catalyseurs utilisés ont besoin de températures relativement
20 élevées pour qu'ils aient une activité suffisante.

Cette réaction parasite se traduit par une perte d'alcool et comme conséquence, par la nécessité d'ajouter de l'alcool frais dans l'alcool à recycler vers le réacteur où se déroule la réaction initiale d'éthérification
25 de l'oléfine tertiaire.

Un autre inconvénient lié à la production d'un dialkyléther, est la nécessité d'utiliser une installation plus complexe de distillation, étant donné qu'il faudra séparer cet éther "indésirable" de l'oléfine tertiaire
30 recherchée.

La présente invention permet de remédier en grande partie à tous les inconvénients cités. L'invention consiste à opérer (a) à l'aide d'au moins un catalyseur possédant des caractéristiques acides optimisées et (b) en
5 présence de vapeur d'eau.

Comme catalyseur, on utilise une alumine généralement activée à laquelle on a ajouté au moins un élément qui, d'une part, modifie convenablement les propriétés acides de l'alumine de manière à rendre plus sélective la
10 décomposition de l'éther tertiaire, et qui d'autre part, stabilise les caractéristiques catalytiques de l'alumine ainsi que sa surface, son volume poreux et sa distribution poreuse.

On utilise de préférence une alumine gamma ou
15 une alumine eta; on préfère que l'alumine choisie, après incorporation du ou des éléments métalliques jugés nécessaires et après traitement thermique approprié, possède une surface spécifique d'au moins $60 \text{ m}^2/\text{g}$. De préférence la surface spécifique est comprise entre 80 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$ et plus
20 particulièrement entre 100 et $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Généralement, le volume poreux, après incorporation du ou des éléments métalliques additionnels et après traitement thermique approprié, est de préférence inférieur à $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$, le rayon de pores moyen étant compris de préférence entre 1 et 10
25 nanomètres et plus particulièrement entre 2 et 8 nanomètres.

Le ou les éléments ajoutés à l'alumine, qu'on appelle ici encore éléments additionnels ou agents additionnels ou encore agents modificateurs de l'alumine de base, peuvent être introduits en utilisant
30 une des diverses méthodes connues, mais on préfère généralement les introduire en imprégnant la dite alumine de base avec une solution contenant le ou les éléments que l'on veut ajouter sous forme de leurs sels ou d'autres dérivés

organiques, ou inorganiques solubles dans le solvant d'imprégnation choisi.

Les éléments modificateurs choisis, appartiennent aux métaux du groupe IV de la classification périodique des éléments et plus particulièrement au groupe IVB, c'est à dire sont choisis de préférence dans le groupe constitué par le titane, le zirconium et l'hafnium.

Le poids, exprimé en élément métal, des éléments additionnels déposés sur la surface de l'alumine varie entre 0,01 % et 5 %, de préférence entre 0,05 et 1 %, par rapport à l'alumine.

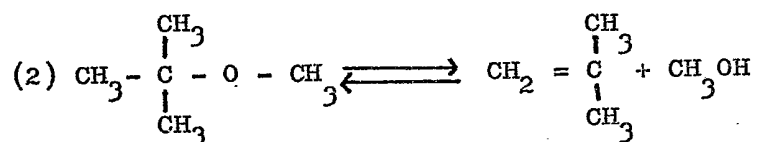
Une méthode de préparation du catalyseur consiste, par exemple, comme précisé ci-dessus, à imprégner le support d'alumine au moyen d'une solution aqueuse (ou dans un solvant approprié) contenant le ou les éléments que l'on veut introduire, ce ou ces éléments étant utilisés sous forme, par exemple, d'un halogénure, d'un nitrate, d'un acétate, d'un oxalate, d'un sulfate, d'un complexe contenant le dit ou les dits éléments, par exemple un complexe formé avec l'acide oxalique et les oxalates, avec l'acide citrique et les citrates, l'acide tartrique et les tartrates, avec d'autres polyacides et acides alcools et leurs sels, les acétyl acétonates, etc... et tout autre dérivé inorganique ou organo-métallique contenant le ou les dits éléments choisis.

L'élément ou les éléments choisis étant déposés sur l'alumine, le produit obtenu est ensuite séché, calciné par chauffage, par exemple sous un courant d'air sec (séché par passage, par exemple, sur de l'alumine activée, ou un tamis moléculaire, ou tout autre solide capable de sécher l'air), à une température comprise par exemple entre 300 et 600°C.

La réaction de décomposition des éthers tertio-alkyliques se déroule déjà avec un bon rendement à la pression atmosphérique, mais on préfère généralement conduire l'opération à des pressions supérieures à celle-ci, en vue d'utiliser
 5 l'eau comme agent de refroidissement et d'éviter ainsi toute autre technique onéreuse pour l'enlèvement des calories. On opère alors de préférence sous une pression légèrement supérieure à celle de la tension de vapeur de l'oléfine que l'on cherche à obtenir, à la température de condensation
 10 prévue. Ainsi donc, on opère de préférence sous une pression comprise entre 0,11 et 2 MPa, et de préférence entre 0,4 et 1 MPa.

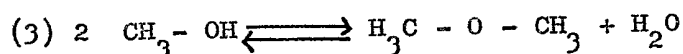
La réaction est effectuée à une température généralement comprise entre 100° et 500°C, mais de préférence
 15 comprise entre 200 et 350°C. Le débit, exprimé en volume de charge liquide par volume de catalyseur et par heure (vitesse spatiale liquide horaire) est compris entre 0,1 et 10, et de préférence entre 0,7 et 3.

Le procédé selon l'invention s'applique plus
 20 particulièrement à la décomposition du tertio-butyl-méthyl éther en isobutène schématisée par la réaction (2) :

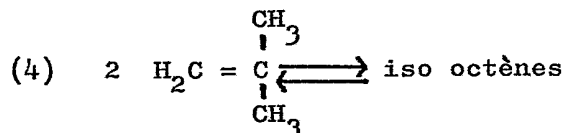


25 Cette réaction, généralement, s'accompagne des réactions secondaires parasites suivantes :

(a) Le méthanol formé se déshydrate pour donner du diméthyl éther, selon la réaction (3) :



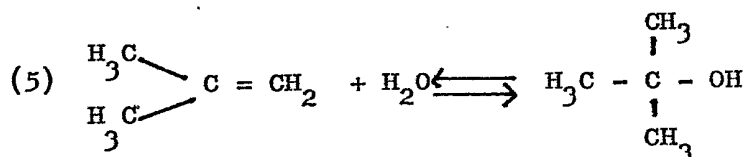
- (b) L'oléfine produite par la réaction (2) peut se dimériser; Ainsi l'isobutène obtenu peut réagir selon le schéma (4)



5

- (c) L'oléfine obtenue peut aussi, en réagissant avec de l'eau, s'hydrater pour donner l'alcool tertiaire correspondant.

Ainsi, dans le cas de l'isobutène, on obtient l'alcool
10 butylique tertiaire selon la réaction (5)



Afin de minimiser la formation d'éther, produit
15 par la réaction (3), on préfère selon l'invention opérer en présence d'une quantité critique de vapeur d'eau, suffisante pour déplacer l'équilibre vers la gauche en défavorisant la formation d'éther, sans toutefois favoriser la réaction (5) de gauche à droite.

20 On opère donc en présence, dans le milieu réactionnel, d'une quantité d'eau telle que le rapport molaire H_2O /éther tertiaire soit compris entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 8 et plus particulièrement entre 2,5 et 4 à l'entrée du réacteur.

25 Les catalyseurs et le procédé décrits dans la présente demande de brevet sont particulièrement adaptés pour l'obtention d'oléfines tertiaires très pures à partir de coupes oléfiniques les contenant. Les coupes oléfiniques préférées sont celles qui contiennent des hydrocarbures

oléfiniques dont le nombre d'atomes de carbone par molécule est de 4 à 15, et de préférence de 4 à 10. Ces coupes pourront provenir indifféremment, par exemple, des effluents de craquage catalytique, de craquage à la vapeur, 5 de coking, de visbreaking, de craquage thermique, etc...

Parmi les diverses oléfines que l'on peut obtenir à l'état pur conformément à l'invention, on citera à titre d'exemples, l'isobutène, les iso-amylènes, tels que le 2-méthyl-1-butène et le 2-méthyl-2-butène, les iso-hexènes 10 tels que le 2,3-diméthyl-1-butène, le 2,3-diméthyl-2-butène, le 2-méthyl-2-pentène, le 2-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-2-pentène (cis et trans), le 2-éthyl-1-butène, le 1-méthyl-cyclopentène, les heptènes tertiaires, etc.

La réaction de décomposition des éthers tertio- 15 alkyliques en alcool primaire et en oléfine dite tertiaire est pratiquement quantitative.

Cette réaction effectuée en présence d'un catalyseur convenablement sélectionné ne conduit pas ou peu à la formation de dimères et de trimères de l'oléfine tertiaire 20 produite et ne conduit pas non plus, ou peu, à la formation d'un alcool tertiaire.

La présente invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Tous les catalyseurs expérimentés ont été 25 utilisés sous forme de billes ayant un diamètre compris entre 1 et 3 mm et avaient été préalablement calcinés à 450°C avant leur utilisation.

Exemple 1 (comparatif) : On a utilisé un catalyseur A constitué de 100 g d'une alumine ayant les caractéristiques 30 suivantes :

Surface spécifique : $200 \text{ m}^2/\text{g}$
Volume poreux : $0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$

Les conditions opératoires étaient les suivan-

5 Température du réacteur : 265°C
 Pression : 0,6 MPa

pph du MTBE (vitesse spatiale) : 1,48

pph de l'eau (" ") : 0,9

rapport molaire $\frac{H_2O}{MTBE}$ = 3 (à l'entrée du réacteur)

pph = poids de matériau par unité de poids de catalyseur et par heure.

On introduit dans le réacteur, par heure, 148 g de MTBE et 90g d'eau soit au total 238g. Le poids du produit à la sortie du réacteur est aussi de 238g.

15 On récupère donc à la sortie, la totalité, en poids,
de ce qui a été introduit.

La Composition du produit à la sortie du réacteur était, en % poids :

	MTBE	1,24	} 62,09 %
20	isobutène	38,40	
	Alcool tertiaire butylique	0,51	
	Méthanol	21,39	
	Diméthyl éther	0,55	
	eau	37,91	
25	Σ Isooctènes	0,0	
		100,-	

Exemple 2 (comparatif) Le catalyseur B utilisé est une alumine ayant une surface spécifique de $55 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,51 \text{ cm}^3/\text{g}$.

30 Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 1.

La composition du produit obtenu à la sortie du réacteur était en % poid :

5	Alcool tertiaire Butylique	MTBE	29,85	62,45
		Isobutène	19,55	
		Méthanol	11,53	
		Diméthyl éther	0,17	
		eau	37,55	
		Iso-octènes.	0	
			100	

- 10 Exemple 3 (comparatif) Pour le présent exemple, l'alumine utilisée comme catalyseur C avait une surface spécifique de $450 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,52 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les conditions opératoires étaient identiques à celles des exemples 1 et 2.

15 L'effluent du réacteur avait la composition suivante en % poids :

20	Alcool tertiaire butylique	MTBE	1,24	62,06
		isobutène	33,74	
		Méthanol	21,27	
		Diméthyl éther	0,64	
		Σ iso octènes	4,65	
		eau	37,94	
			100,-	

- 25 Dans le tableau I qui suit, on indique, pour les exemples N° 1 à 3, la conversion obtenue du MTBE, le rendement en isobutylène récupéré par rapport au MTBE converti et le pourcentage récupéré du méthanol produit.

TABLEAU 1

Exemple	Catalyseur	Alumine S m ² /g	Conversion du MTBE % poids	isobutylène récupéré % poids	méthanol récupéré % poids	
5	1	A	200	98	99	96,5
	2	B	55	52	95	98
	3	C	450	98	98	96

Les résultats obtenus dans l'exemple 2 mettent en évidence le manque de sélectivité mais surtout d'activité du catalyseur qui résulte ici de la faible surface spécifique de l'alumine utilisée.

L'augmentation de la température de la réaction en vue de pallier au manque d'activité n'est pas envisageable car elle se traduirait par l'apparition de réactions secondaires importantes.

Exemple 4. On utilise ici des catalyseurs D, E et F conformes à la présente invention, c'est à dire, des catalyseurs obtenus à partir de l'alumine utilisée dans l'exemple 1 et à laquelle on a ajouté un agent modulateur d'acidité, c'est à dire du zirconium pour le catalyseur D, ou du titane pour le catalyseur E, ou de l'hafnium pour le catalyseur F.

Les catalyseurs utilisés ont été préparés en ajoutant à 100 grammes de la dite alumine utilisée dans l'exemple 1 :

- 60 cm³ d'une solution aqueuse contenant 2g de solution d'acétate de zirconyle à 10 % en poids de zirconium pour le catalyseur D,
- 43 g de solution de trichlorure de titane à 15 % en poids de trichlorure pour le catalyseur E et

- 2 grammes de solution aqueuse d'oxychlorure d'hafnium contenant 10 % d'hafnium en poids pour le catalyseur F.

On laisse en contact 4 heures, on essore, et on sèche en augmentant progressivement la température jusqu'à 100°C, en 1 heure, puis on maintient cette température pendant 1 heure, et puis on calcine à 450°C à l'air sec pendant 2 heures.

Les catalyseurs D, E et F ainsi obtenus contiennent, en poids :

- 10 Catalyseur D : 0,2 % de zirconium
Catalyseur E : 0,2 % de titane
Catalyseur F : 0,2 % d'hafnium

On opère sous les mêmes conditions et avec la même charge que dans l'exemple 1.

- 15 On présente dans le tableau II les résultats obtenus :

Tableau II

	Composition du produit en % en poids	Catalyseur		
		D	E	F
20	MTBE	1,24	1,24	1,25
	isobutène	38,74	38,75	38,72
	Bu tanol tertiaire	0,05	0,04	0,04
	Méthanol	21,95	21,72	21,83
	Ether diméthylque	0,16	0,32	0,26
25	eau	37,86	37,93	37,90
	isooctènes	0,-	0,-	0,-
	MTBE converti (%)	98,0	98,0	98,0
	Rendement en isobutène récupéré (%)	99,9	99,9	99,9
30	Méthanol récupéré (%)	99,0	98,1	98,6

Exemple 5

On réalise une série d'essais avec des catalyseurs préparés comme indiqué dans l'exemple N°4 mais avec diverses teneurs en éléments métalliques. Les résultats sont 5 donnés dans le tableau III.

Les conditions des essais restent toujours les mêmes que celles utilisées dans les exemples précédents

Tableau III

10	Catalyseur	teneur en élément métallique (exprimée en élément métal)	MTBE Converti %	Rendement en iso-butène récupéré (%)	Méthanol récupéré %
15	G	0,009 % Ti	98	99,0	96,5
	H	0,02 % Ti	98	99,2	97,5
	I	0,6 % Ti	93	98,2	98
	J	0,009 % Zr	98,0	99,0	96,5
	K	0,02 % Zr	98,0	99,3	98,4
	L	0,6 % Zr	94	97,1	97
20	M	0,009 % Hf	98,0	99,0	96,5
	N	0,02 % Hf	98,0	99,1	97,8
	O	0,6 % Hf	93,5	97,6	97,3

Ces résultats montrent que les sélectivités obtenues avec les catalyseurs H, K et N, conformes à l'inven-
 25 tion, sont correctes quoique inférieures à celles obtenues avec les catalyseurs D, E et F où la teneur en élément métal est plus adéquate. Ces résultats montrent également d'une part la baisse d'activité obtenue avec les catalyseurs I, L et
 30 O dont la teneur en élément métallique est trop forte et d'autre part l'inefficacité d'une teneur trop faible en élément métallique des catalyseurs G, J et M.

Exemple 6 (comparatif)

On répète l'exemple 4 avec les catalyseurs D, E et F mais en opérant en l'absence de vapeur d'eau.

On obtient les résultats indiqués dans le
5 tableau IV :

Tableau IV

Catalyseur	D	E	F
MTBE converti %	100	100	100
10 Isobutène récupéré (%)	94	95	94
Méthanol récupéré (%)	64	58	60

REVENDICATIONS

- 1) Procédé d'obtention d'au moins une oléfine dite tertiaire de formule $R_2 - CH = C \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_3 \end{smallmatrix}$ à partir de l'éther correspondant, dit tertiaire, de formule

5 $R_2 - CH_2 - \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_3}{|}}{C}} - O - CH_2 - R$, où les radicaux R , R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryl-alkyle, aryle et alkylaryle, R_2 et R pouvant, en
10 outre, être également un atome d'hydrogène, le procédé étant effectué d'une part en présence d'un catalyseur à base d'une alumine à laquelle on a ajouté au moins un agent additionnel choisi dans
15 le groupe constitué par les métaux ou les composés des métaux du groupe IV de la classification périodique des éléments, et d'autre part en présence de vapeur d'eau, le rapport molaire H_2O /éther tertiaire étant compris entre 1 et 20.

20 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent additionnel est un métal ou un composé d'un métal choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium et l'hafnium.

25 3) Procédé selon la revendication 2 dans lequel le poids de métal ou de composé de métal, exprimé en élément métal, est compris entre 0,01 et 5 % en poids par rapport à l'alumine.

4) Procédé selon la revendication 3 dans lequel le poids de métal ou de composé de métal, exprimé en

élément métal, est compris entre 0,05 et 1 % en poids par rapport à l'alumine.

- 5) Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'alumine, après incorporation du métal ou du composé de métal, possède une surface spécifique d'au moins 60 m² /g.
- 6) Procédé selon la revendication 5 dans lequel la surface spécifique est comprise entre 80 et 300 m²/g
- 7) Procédé selon la revendication 5 dans lequel la surface spécifique est comprise entre 100 et 250 m²/g.
- 8) Procédé selon la revendication 6 dans lequel on opère sous une pression comprise entre 0,11 et 2 MPa, à une température comprise entre 100 et 500°C, avec une vitesse spatiale liquide horaire comprise entre 0,1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et par heure, le rapport molaire H₂O/éther tertiaire étant compris entre 2 et 8.
- 9) Procédé selon la revendication 8 dans lequel la pression est comprise entre 0,4 et 1 MPa, la température entre 200 et 350°C, la vitesse spatiale entre 0,7 et 3.
- 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'éther de départ est le produit résultant du

traitement d'une coupe oléfinique, contenant l'oléfine tertiaire désirée, par un alcool pour obtenir notamment l'éther tertiaire correspondant à l'oléfine tertiaire désirée, suivi de l'isolement, par distillation, dudit éther tertiaire.