

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 581 987

②1 N° d'enregistrement national :

85 07475

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 9/00, 7/17, 2/30.

⑫

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION À UN BREVET D'INVENTION

A2

④2 Date de dépôt : 14 mai 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 21 novembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Yves Chauvin, Dominique Commereuc, Da-
niel Cruypelincq, François Hugues et Georges Vidouta.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé amélioré d'enlèvement du nickel, de l'aluminium et du chlore des oligomères d'oléfines.

⑤7 Les dérivés du nickel, de l'aluminium et du chlore qui
restent dissous dans les oligomères d'oléfines après oligomé-
risation en présence d'un catalyseur contenant du nickel, de
l'aluminium et du chlore sont éliminés par traitements succes-
sifs par :

a. De l'ammoniac anhydre;

b. Une solution aqueuse d'un hydroxyde d'un métal alcalin.

Un traitement par une solution aqueuse contenant au moins
un hydroxy acide à l'exclusion de l'acide tartrique ou au moins
un sel d'un métal alcalin dudit hydroxyacide, ledit traitement
étant effectué après le traitement a et avant ou après ou
simultanément au traitement b, et de préférence, un traitement
par de l'oxygène ou par un gaz contenant de l'oxygène étant
effectué avant ou après les traitements a et b ou simultanément
à ces traitements.

FR 2 581 987 - A2

D

L'objet de la présente addition est de décrire une modification apportée au procédé du brevet principal, déposé le 27 juin 1984 sous le numéro EN 84/10 291.

- 5 Dans le brevet principal on a décrit un procédé d'élimination de composés de l'aluminium, du nickel et du chlore d'un produit réactionnel hydrocarboné liquide, obtenu par oligomérisation et/ou cooligomérisation en phase liquide de monooléfines ayant de 2 à 4 atomes de carbone en présence d'un catalyseur résultant de
10 l'interaction d'un composé de nickel soluble dans les hydrocarbures, avec un chlorure d'organoaluminium.

Le procédé comprend les étapes suivantes :

- a/ traitement du produit par de l'ammoniac anhydre,
15 b/ traitement du produit résultant par une solution aqueuse d'au moins un hydroxyde de métal alcalin et,
c/ séparation de la phase aqueuse qui peut être réutilisée dans l'étape (b) et récupération de la phase organique.

- 20 Le procédé est caractérisé en ce que le produit brut liquide est traité par une solution aqueuse contenant de l'acide tartrique ou au moins un tartrate d'un métal alcalin avant ou après ou simultanément à l'étape (b) ledit traitement étant toujours postérieur au traitement
25 de l'étape (a).

L'objet de la présente addition est de proposer l'emploi d'autres acides ou d'autres sels d'acides dans le procédé décrit dans le brevet principal.

30

Selon l'invention le produit brut liquide, résultant directement de l'oligomérisation ou de la co-oligomérisation d'oléfines inférieures, ayant de 2 à 4 atomes de carbone, en présence du catalyseur chloré sus-mentionné est (a) d'abord traité par de l'ammoniac anhydre et (b) finalement traité par une solution aqueuse d'au moins un hydroxyde de

métal alcalin (Li, Na, K Rb, Cs).

Le produit brut liquide est traité par une solution aqueuse contenant au moins un hydroxy-acide ou au moins un sel d'un métal alcalin dudit
5 hydroxy-acide avant ou après ou simultanément au traitement (b), ledit traitement par un hydroxy-acide ou un sel d'hydroxyacide étant toujours postérieur au traitement (a).

Les hydroxy-acides ou leurs sels de métaux alcalins que l'on peut
10 employer sont choisis dans le groupe formé par les acides monocarboxyliques monohydroxylés, les acides monocarboxyliques polyhydroxylés, les acides polycarboxyliques monohydroxylés et les acides polycarboxyliques polyhydroxylés à l'exclusion de l'acide tartrique et de ses sels.

15 A titre d'exemples non limitatifs on peut citer l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide salicylique, l'acide hydroxy-3-phényl-2-propanoïque, l'acide glycérique, l'acide dihydroxy-3,4-benzoïque, l'acide gallique, l'acide tartronique et l'acide malique.

20 D'une façon préférée, comme décrit dans le brevet principal, le produit brut liquide est traité par l'oxygène ou par un gaz contenant de l'oxygène avant ou après les étapes (a) et (b) ci-dessus ou simultanément avec ces étapes.

25 Lors du traitement ci-dessus, l'oxygène est avantageusement mis en oeuvre en quantité telle que le rapport moles d'oxygène/atome-grammes de nickel est d'environ 0,1:1 à 10:1 et de préférence 0,2:1 à 5:1. L'oxygène peut être introduit tel quel mais il est préférable
30 d'utiliser un mélange d'oxygène avec un gaz inerte tel que, par exemple l'azote ou un mélange d'air et d'azote ou par exemple l'air lui-même ; le taux d'oxygène dans le mélange est en général de 2 à 50% en volume et de préférence de 3 à 30% en volume. Le temps de contact du gaz contenant l'oxygène avec l'oligomérisat est par exemple de

environ 0,1 seconde à environ 10 minutes et de préférence de environ 0,1 seconde à environ 10 secondes.

Dans le traitement ci-dessus, la solution aqueuse contenant au moins
5 un hydroxy-acide ou au moins un sel de métal alcalin dudit hydroxy-acide contient par exemple de environ 0,1 à environ 20% en poids et de préférence de environ 0,1 à environ 10% en poids d'équivalent en hydroxy-acide.

10 Dans le cas où l'on emploie un sel de métal alcalin d'un hydroxy-acide, on utilise de préférence un sel de sodium ou de potassium. La quantité d'hydroxy-acide ou de sel d'hydroxy-acide mise en oeuvre est telle que le rapport moles d'équivalent en hydroxy-acide/somme des atomes grammes d'aluminium et de nickel est
15 avantageusement compris entre environ 0,25:1 et environ 5:1, et de préférence entre environ 0,5:1 et environ 2:1.

Le temps de contact entre la phase organique et la solution aqueuse d'hydroxy-acide ou de sel d'hydroxy-acide est par exemple de environ
20 0,1 seconde à environ 20 minutes et de préférence de environ 1 seconde à environ 5 minutes.

Lors du traitement ci-dessus, l'ammoniac anhydre est ajouté sous forme liquide ou gazeuse. La quantité d'ammoniac est avantageusement telle
25 que le rapport moles d'ammoniac/atomes-grammes de chlore présent dans la phase hydrocarbonée sous toutes ses formes, soit compris entre environ 1:1 et environ 10:1, de préférence entre environ 1:1 et environ 3:1. Le temps de contact de l'ammoniac avec le mélange hydrocarboné est avantageusement de l'ordre de 0,1 seconde à 10
30 minutes de préférence de 0,1 à 10 secondes.

Lors du traitement ci-dessus, la solution aqueuse d'au moins un hydroxyde de métal alcalin est avantageusement une solution contenant de environ 1 à environ 25% en poids en hydroxyde, de préférence de

environ 2 à environ 10% en poids. Le rapport volumique de la phase organique à la phase aqueuse est avantageusement de environ 100:1 à environ 1:1 et de préférence de environ 40:1 à environ 1:1.

- 5 Le temps de contact entre la phase organique et la solution aqueuse alcaline est par exemple de l'ordre de environ 0,1 seconde à environ 20 minutes, de préférence environ 1 seconde à environ 5 minutes.

Un mode préféré de réalisation de l'invention consiste à effectuer le
10 traitement à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxy-acide ou de sel
d'hydroxy-acide telle que définie ci-dessus en même temps que le
traitement par une solution d'hydroxyde de métal alcalin. Dans ce cas,
on emploie avantageusement une solution aqueuse d'hydroxyde de métal
alcalin ayant une teneur de environ 1 à environ 25% en poids en
15 hydroxyde, de préférence de environ 2 à environ 10% en poids, et
contenant au moins un sel de métal alcalin d'hydroxy-acide en quantité
telle que les conditions précisées ci-dessus soient respectées.

Le temps de contact de la phase organique et de la phase aqueuse est
20 utilement de l'ordre de environ 0,1 seconde à environ 20 minutes, de
préférence de environ 0,1 seconde à environ 5 minutes ; le rapport
volumique de la phase organique à la phase aqueuse est avantageusement
de environ 100:1 à environ 1:1 de préférence de environ 40:1 à environ
1:1.

25

Un mode préféré de réalisation de l'invention consiste en particulier
à traiter le produit brut liquide résultant directement de
l'oligomérisation, d'abord par l'oxygène ou par un gaz contenant de
l'oxygène, puis dans une deuxième étape par de l'ammoniac anhydre.

30

Le produit résultant de ces deux étapes est alors traité par une
solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin contenant au moins un
sel d'un métal alcalin d'hydroxy-acide suivant les conditions
précisées ci-dessus.

Tous les traitements qui précèdent peuvent avoir lieu à une température comprise entre 0 et 100°C, ou davantage, mais il est souvent préférable, pour des raisons pratiques, de faire ces traitements à une température voisine de celle de la réaction
5 d'oligomérisation, c'est-à-dire de environ 20°C à environ 80°C et de préférence de environ 30°C à environ 60°C.

La pression est choisie de manière qu'elle soit suffisante pour maintenir le mélange réactionnel sous forme liquide. Une pression
10 comprise entre environ 0,1 mégapascal (MPa) et environ 5 MPa est en général satisfaisante.

A la fin des traitements, le mélange se sépare en plusieurs phases : une phase gazeuse constituée principalement de gaz inerte (par exemple
15 l'azote) et qui s'échappe si nécessaire en abaissant la pression, une phase aqueuse basique et une phase hydrocarbonée. La phase aqueuse limpide est séparée de la phase organique et peut être éventuellement être réutilisée pour une autre opération. La phase hydrocarbonée est alors lavée à l'eau et envoyée à la distillation pour séparation des
20 produits.

La phase aqueuse non réutilisée peut être laissée au repos, soit à l'abri de l'air, soit au contact de l'air, de manière à laisser précipiter progressivement un solide qui contient la majeure partie
25 des métaux, celui-ci pouvant alors être séparé aisément par exemple par filtration ou par décantation.

Le procédé peut être conduit comme pour l'oligomérisation elle-même, par charges successives ou en continu.

REVENDEICATIONS

- 1.- Procédé d'élimination de composés de l'aluminium, du nickel et du chlore d'un produit réactionnel hydrocarboné liquide, obtenu par
5 oligomérisation et/ou cooligomérisation en phase liquide de monooléfines ayant de 2 à 4 atomes de carbone en présence d'un catalyseur résultant de l'interaction d'un composé du nickel soluble dans les hydrocarbures avec un chlorure d'organo-aluminium, dans lequel les étapes suivantes sont effectuées :
- 10 a/ traitement du produit par de l'ammoniac anhydre,
b/ traitement du produit résultant par une solution aqueuse d'au moins un hydroxyde de métal alcalin et,
c/ séparation de la phase aqueuse qui peut être réutilisée dans l'étape (b) et récupération de la phase organique,
15 caractérisé par un traitement au moyen d'une solution aqueuse contenant au moins un hydroxy-acide à l'exclusion de l'acide tartrique ou au moins un sel d'un métal alcalin dudit hydroxy-acide, avant ou après l'étape (b) ou simultanément à cette étape.
- 20 2.- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on effectue un traitement au moyen d'un gaz contenant de l'oxygène ou au moyen d'oxygène, avant ou après les étapes (a) et (b) ou simultanément à ces étapes.
- 25 3.- Procédé selon la revendication 2 dans lequel on utilise un gaz contenant de 2 à 50% en volume d'oxygène.
- 4.- Procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel le rapport moles d'oxygène/atomes-grammes de nickel est compris entre environ 0,1:1 et
30 environ 10:1.
- 5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la solution aqueuse utilisée dans l'étape (b) contient de environ 1 à
35 environ 25% en poids d'hydroxyde de sodium.

- 6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la solution aqueuse contenant au moins un hydroxy-acide ou au moins un sel d'un métal alcalin dudit hydroxy-acide contient de environ 0,1 à environ 20% en poids d'équivalent en hydroxy-acide.
- 5
- 7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel lors du ou des traitements en présence d'eau, le rapport volumique produit hydrocarboné/solution aqueuse est d'environ 100:1 à environ 1:1.
- 10
- 8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport nombre de moles d'équivalent en hydroxy-acide/somme des atomes-grammes d'aluminium et de nickel est compris entre environ 0,25:1 et environ 5:1.
- 15
- 9.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'ammoniac anhydre utilisé dans l'étape (a) est mis en oeuvre sous forme gazeuse ou liquide, dans un rapport moles d'ammoniac/atome-grammes de chlore compris entre 1:1 et 10:1.
- 20
- 10.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel les traitements sont effectués à une température de environ 20 à environ 80°C et à une pression comprise entre environ 0,1 et environ 5 MPa.