



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009871A3

NUMERO DE DEPOT : 09500500

Classif. Internat. : C10G

Date de délivrance le : 07 Octobre 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 07 Juin 1995 à 15H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY
Bay Area Boulevard 10100, PASADENA, TEXAS 77507(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : HYDROGENATION SELECTIVE DE COMPOSES FORTEMENT INSATURES DANS DES CHARGES HYDROCARBONEES.

INVENTEUR(S) : Hearn Dennis, Thunderbay 16326, Houston, Texas 77062 (US); Arganbright Robert P., Devonport 814, Seabrook, Texas 77586 (US); Jones Jr. Eduard M., Bonnie Doon 806, Friendswood, Texas 77546 (US); Smith JR. Lawrence A, Pine Street 5009, Houston, Texas 77401 (US); Gildert Gary R., Windy Ridgelane 14507, Houston, Texas 77062 (US)

PRIORITE(S) 03.11.94 US USA 333966

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Octobre 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. W. ...
CONSEIL

Hydrogénation sélective de composés fortement insaturés
dans des charges hydrocarbonées.

La présente demande est une suite partielle des documents USSN 07/933 753, établi le 24 août 1992 et USSN 08/079 975 établi le 21 juin 1993, qui est une suite du
5 document USSN 07/833 360 établi le 10 février 1992, à présent abandonné.

Arrière-plan de l'invention.

Domaine de l'invention.

La présente invention concerne l'hydrogénation
10 sélective de dioléfines et de composés acétyléniques dans une charge riche en oléfines. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé faisant usage d'un catalyseur d'hydrogénation dans une structure qui sert de catalyseur et de structure de distillation pour la réaction
15 et la séparation simultanées des réactifs et des produits de réaction.

Technique antérieure.

Les charges mixtes de raffinerie contiennent souvent un large spectre de composés oléfiniques. Ceci est
20 particulièrement vrai pour les produits provenant de procédés de craquage catalytique ou de craquage thermique. Ces composés insaturés comprennent l'éthylène, l'acétylène, le propylène, le propadiène, le méthylacétylène, les butènes, le butadiène, les amylènes, les hexènes, etc.
25 Beaucoup de ces composés sont utiles, particulièrement comme charges de départ pour les produits chimiques. L'éthylène est, particulièrement, récupéré. En outre, le propylène et les butènes sont utiles. Cependant, les oléfines ayant plus d'une double liaison et les composés acétyléniques (ayant
30 une triple liaison) ont moins d'usage et sont nocifs pour beaucoup de procédés chimiques au cours desquels on utilise des composés à double liaison unique, par exemple la

polymérisation. Parmi le type d'hydrocarbures considérés, l'élimination des composés fortement insaturés est intéressante comme traitement préalable de la charge, puisque l'on a fréquemment constaté que ces composés sont nuisibles dans la majorité des procédés de traitement, de stockage et d'utilisation de ces charges.

Les coupes de C_4 sont des sources d'alcanes et d'alcènes pour l'alcoylation paraffinique afin de produire des composants en C_8 de mélange d'essence et comme charges pour la production d'éthers.

La coupe de raffinerie de C_5 est utile comme stock de mélange d'essence et comme source d'isoamylène pour former un éther par réaction avec des alcools inférieurs. Le t-amylméthyléther (TAME) est rapidement devenu utile pour les raffineurs suite au Clean Air Act récemment ratifié, qui établit certaines nouvelles limites dans la composition de l'essence. Certaines de ces exigences sont :

(1) inclure une certaine quantité de "oxygénats" tels que le méthyl-t-butyléther (MTBE), le TAME ou l'éthanol;

(2) réduire la quantité d'oléfines dans l'essence, et

(3) réduire la pression de vapeur (volatilité).

Les C_5 dans la charge d'une unité de TAME sont contenus dans une coupe unique de "naphta léger" qui contient tous les composés compris entre C_5 et C_8 et des composés supérieurs. Ce mélange peut facilement contenir 150 à 200 composants et donc, l'identification et la séparation des produits sont difficiles. Plusieurs des composants mineurs (dioléfines) dans la charge réagissent lentement avec l'oxygène au cours du stockage pour produire une "gomme" et d'autres matières indésirables. Cependant, ces composants réagissent également très rapidement dans le procédé du TAME pour former une matière jaune, à odeur nauséabonde et goudronneuse. Il semble donc souhaitable d'éliminer ces composants que la coupe de "naphta léger" soit utilisée seulement pour les mélanges de l'essence en

elle-même ou comme charge pour le procédé de TAME.

L'utilisation d'un catalyseur particulaire solide comme partie d'une structure de distillation dans un réacteur combiné à une colonne de distillation, pour
5 différentes réactions est décrite dans les brevets U.S. n° : (étherification) 4 232 177; 4 307 254; 4 336 407; 4 504 687; 4 918 243; et 4 978 807; (dimérisation) 4 242 530; (hydratation) 4 982 022; (dissociation) 4 447 668; et (alcoylation aromatique) 4 950 834 et
10 5 019 669. En outre, les brevets U.S. n° 4 302 356 et 4 443 559 décrivent des structures catalytiques qui sont utiles comme structures de distillation.

L'hydrogénation est la réaction de l'hydrogène avec une liaison multiple carbone-carbone pour "saturer" le
15 composé. Cette réaction est connue depuis longtemps et est habituellement réalisée à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et à températures modérées au moyen d'un large excès d'hydrogène sur un catalyseur métallique. Parmi les métaux connus pour catalyser la réaction
20 d'hydrogénation, on trouve le platine, le rhénium, le cobalt, le molybdène, le nickel, le tungstène et le palladium. D'une manière générale, les formes commerciales de catalyseur utilisent des oxydes supportés de ces métaux. L'oxyde est réduit en la forme active avant utilisation avec
25 un agent réducteur ou pendant utilisation par l'hydrogène de la charge. Ces métaux catalysent également d'autres réactions, plus spécialement la déshydrogénation à températures élevées. En outre, ils peuvent favoriser la réaction des composés oléfiniques avec eux-mêmes ou d'autres
30 oléfines pour produire des dimères ou oligomères lorsque le temps de séjour est augmenté.

L'hydrogénation sélective de composés hydrocarbonés est connue depuis quelque temps. Peterson et al., dans "The Selective Hydrogenation of Pyrolysis
35 Gasoline", présenté à la Petroleum Division of the American Chemical Society en septembre 1962, discutent l'hydrogénation sélective de dioléfinés en C₄ et

supérieures. Boitiaux et al., dans "Newest Hydrogenation Catalyst", Hydrocarbon Processing, mars 1985, présentent une revue générale non limitative de différentes utilisations des catalyseurs d'hydrogénation, y compris l'hydrogénation sélective d'une charge riche en propylène et d'autres coupes. Les hydrogénations classiques en phase liquide telles que mises en oeuvre actuellement nécessitent des pressions partielles en hydrogène élevées, habituellement supérieures à 1 378 960 Pa (200 psi) et plus fréquemment, dans un intervalle de plus de 2 747 920 Pa (400 psi) ou davantage. Dans une hydrogénation en phase liquide, la pression partielle en hydrogène est essentiellement la pression du système.

Le brevet U.S. n° 2 717 202 attribué à Bailey discute un procédé à contre-courant pour l'hydrogénation du lard, réalisée dans une pluralité de chambres verticales indépendantes au moyen d'un catalyseur pompé dans des conditions de pression non décrites. Le brevet U.S. n° 4 221 653 attribué à Chervenak et al., décrit une hydrogénation concourante pour l'utilisation d'un lit à bouillonnement à pressions extrêmement élevées. La demande de brevet anglais n° 835 689 décrit une hydrogénation concourante à pression élevée, sur lit à écoulement de fractions en C₂ et en C₃ pour éliminer les acétylènes.

Le brevet U.S. n° 5 087 780 attribué à Arganbright décrit un procédé pour l'hydroisomérisation de butènes au moyen d'un catalyseur à l'oxyde de palladium supporté sur de l'alumine, placé dans une structure de catalyse et de distillation dans un réacteur catalytique de distillation. L'hydrogénation des diènes est également observée sous une pression partielle en hydrogène élevée, supérieure à 482 636 Pa absolus (70 psia), mais pas aux alentours de 68 948 Pa absolus (10 psia).

Un avantage du présent procédé est que les dioléfinés (diènes) et les composés acétyléniques contenus dans la charge hydrocarbonée mise en contact avec le catalyseur sont convertis en oléfines ou alcanes avec très

peu si pas de formation d'oligomères ou peu si pas de saturation des mono-oléfines.

Aperçu de l'invention.

La présente invention concerne l'introduction
5 d'une charge hydrocarbonée contenant des composés fortement
insaturés qui comprend des dioléfines et des acétylènes
ainsi qu'une charge d'hydrogène à une pression partielle en
hydrogène de mise en oeuvre d'au moins environ 689,48 Pa
absolus (0,1 psia) à moins de 482 636 Pa (70 psia), de
10 préférence moins de 344 740 Pa absolus (50 psia) dans un
réacteur à colonne de distillation contenant un catalyseur
d'hydrogénation qui est un composant d'une structure de
distillation et l'hydrogénation sélective d'une partie des
composés fortement insaturés. Dans l'intervalle des
15 pressions partielles en hydrogène telles que définies, on
n'utilise pas plus d'hydrogène que ce qui est nécessaire
pour maintenir le catalyseur (plus probablement pour réduire
l'oxyde métallique du catalyseur et le maintenir à l'état
d'hydrure) et hydrogéner les composés fortement insaturés,
20 puisque l'excès d'hydrogène est habituellement ventilé. Cela
correspond, de préférence, à une pression partielle en
hydrogène dans l'intervalle d'environ 689,48 Pa à 68 948 Pa
absolus (0,1 à 10 psia) et même, avantageusement, pas
supérieure à 48 263,6 Pa absolus (7 psia). On a obtenu des
25 résultats optimaux dans l'intervalle entre 3447,4 et
34 474 Pa manométriques (0,5 et 5 psig) de pression
partielle en hydrogène.

La charge hydrocarbonée comprend, typiquement,
des composés aliphatiques en C_2 à C_9 ou en C_4 à C_9 , qui
30 peuvent être de coupes étroites ou comprendre un domaine de
teneurs carbonées. L'invention consiste en la découverte
qu'une hydrogénation réalisée dans une colonne de
distillation catalytique nécessite seulement une fraction
de la pression partielle en hydrogène nécessaire pour les
35 procédés en phase liquide qui sont la forme de mise en

oeuvre commerciale antérieure pour ce type de charge, mais donnent le même résultat ou de meilleurs résultats. Ainsi, le capital d'investissement et les dépenses de mise en oeuvre pour la présente hydrogénation sont sensiblement
5 inférieurs aux mises en oeuvre commerciales précédentes.

Sans limiter le cadre de l'invention, on propose que le mécanisme qui produit l'efficacité du présent procédé est la condensation d'une partie des vapeurs dans le système de réaction, ce qui condense suffisamment d'hydrogène dans
10 le liquide condensé pour obtenir le contact intime nécessaire entre l'hydrogène et les composés fortement insaturés en présence du catalyseur ce qui résulte en leur hydrogénation.

Les composés fortement insaturés peuvent être
15 présents en quantités très faibles, à savoir, quelques parties par million jusqu'à des quantités majeures, à savoir plus de 90% en poids. La présente invention peut être utilisée pour éliminer les impuretés ou pour convertir des quantités des produits des composés fortement insaturés en
20 mono-oléfines ou alcanes, suivant le souhait.

Le débit en hydrogène doit être ajusté à la pression partielle décrite, de telle sorte qu'il soit suffisant pour supporter la réaction d'hydrogénation et remplacer la perte en hydrogène du catalyseur, mais maintenu
25 inférieur à la pression conduisant à l'hydrogénation des mono-oléfines, ce que l'on entend par "la pression partielle en hydrogène de mise en oeuvre" qui est l'expression utilisée ici.

Comme on peut facilement l'apprécier, la quantité
30 du composé fortement insaturé dans la charge hydrocarbonée est un facteur à considérer dans le choix de la pression partielle en hydrogène optimale, puisqu'au moins une quantité stoechiométrique d'hydrogène doit être présente dans le système pour permettre la réaction. Lorsque les
35 composés fortement insaturés sont des impuretés, présentes en parties par million, le domaine inférieur de pression partielle en hydrogène est un excès, mais il est nécessaire

à cause de la rareté du réactif sélectif. De même, la nature de cette réaction entre un gaz et un liquide et le besoin apparent à condenser l'hydrogène dans le liquide rendent un excès d'hydrogène en pressions partielles, un mode préféré
5 de mise en oeuvre.

Une caractéristique supplémentaire du procédé est qu'une partie des mono-oléfines contenues dans la charge ou produites par l'hydrogénation sélective des dioléfines peut être isomérisée en produits plus souhaitables.
10 L'isomérisation peut être obtenue avec la même famille de catalyseurs que ceux utilisés pour les hydrogénations. D'une manière générale, les vitesses relatives de réaction pour différents composés sont dans l'ordre de plus rapides à plus lentes :

- 15 (1) hydrogénation des dioléfines;
(2) isomérisation des mono-oléfines, et
(3) hydrogénation des mono-oléfines.

On a montré, d'une manière générale, que dans une charge contenant des dioléfines, les dioléfines seront
20 hydrogénées avant que ne se produise l'isomérisation. On a également montré que des pressions totales très faibles peuvent être utilisées pour des résultats optimaux dans certaines des présentes hydrogénations, de préférence dans l'intervalle de 344 740 à 1 034 220 Pa manométriques (50 à
25 150 psig) avec les mêmes excellents résultats. Des pressions plus élevées et plus faibles dans le large intervalle peuvent être utilisées avec des résultats satisfaisants.

Brève description des dessins.

La Fig. 1 est un organigramme simplifié d'une
30 forme de réalisation de la présente invention;

la Fig. 2 est un organigramme simplifié d'une deuxième forme de réalisation de la présente invention;

la Fig. 3 est un organigramme simplifié d'une troisième forme de réalisation de la présente invention, et

35 la Fig. 4 est un organigramme simplifié d'une

quatrième forme de réalisation de la présente invention.

Description détaillée et formes de réalisation préférées.

Bien que les réactions d'hydrogénation aient été décrites comme réversibles à températures élevées, au-dessus
5 d'environ 482,2°C (900°F) (voir par exemple l'article de Peterson cité ci-dessus) dans les conditions de température utilisées dans la présente invention, l'hydrogénation n'est pas réversible. Dans la mise en oeuvre classique d'un procédé où le catalyseur sert de composant de distillation,
10 l'équilibre est perturbé de manière constante, ce qui entraîne la réaction vers l'achèvement, à savoir, la réaction a une force d'avancement augmentée parce que les produits de réaction sont éliminés et ne peuvent contribuer à une réaction inverse (principe de LeChatelier). Dans le
15 présent procédé où il n'y a pas de réaction réversible, on ne peut tirer aucun avantage de l'élimination des produits de la réaction pour augmenter la force d'avancement de la réaction. De manière similaire, le faible rendement des hydrogénations en phase vapeur antérieures ne suggère pas
20 l'utilisation de la réaction de type distillation. Ainsi, il est inattendu que la distillation catalytique soit avantageuse pour l'hydrogénation non réversible.

On pense que dans la présente réaction, la distillation catalytique est un avantage, d'abord parce que
25 la réaction est mise en oeuvre en même temps que la distillation, les produits initiaux de réaction et d'autres composants de charge sont éliminés de la zone de réaction aussi vite que possible, réduisant ainsi la probabilité des réactions secondaires. Deuxièmement, parce que tous les
30 composants sont en ébullition, la température de la réaction est contrôlée par le point d'ébullition du mélange à la pression du système. La chaleur de réaction crée simplement une plus grande ébullition, mais n'augmente pas la température à une pression donnée. Il en résulte qu'un grand
35 pouvoir de contrôle de la vitesse de la réaction et de la

distribution des produits peut être réalisé en régulant la pression du système. De même, l'ajustement du débit (temps de séjour = inverse de la vitesse spatiale horaire du liquide) donne un contrôle supplémentaire de la distribution des produits et contrôle jusqu'à un certain degré les réactions secondaires telles que l'oligomérisation. Un autre avantage que cette réaction peut tirer de la distillation catalytique est que l'effet de lavage qui est produit par le reflux interne sur le catalyseur réduit ainsi la formation de polymère et la cuisson. Un reflux interne situé dans l'intervalle de 0,2 à 20 L/D (poids de liquide juste en dessous du lit catalytique par rapport au poids de distillat) donne d'excellents résultats et pour les charges en C₃ à C₅, habituellement dans l'intervalle de 0,5 à 4 L/D.

De manière assez surprenante, la faible pression partielle en hydrogène utilisée dans le système de distillation ne résulte pas en un manque d'hydrogénation auquel on se serait attendu sur base de la pression partielle en hydrogène élevée observée dans les systèmes en phase liquide qui sont habituellement utilisés. Tel qu'observé précédemment, le phénomène de condensation qui est un facteur constant dans une distillation est supposé résulter en une disponibilité en hydrogène identique ou meilleure qu'à pression élevée dans la phase liquide, à savoir, l'hydrogène est introduit dans le liquide, de sorte que l'hydrogénation se produise.

Dans une forme de réalisation, la présente invention comprend l'hydrogénation sélective de composés acétyléniques et des dioléfinés contenus dans une charge riche en propylène, pour purifier la charge et obtenir des quantités plus élevées de propylène. La charge riche en propylène est introduite dans un réacteur à colonne de distillation dans une zone de réaction-distillation contenant un catalyseur à l'oxyde de palladium supporté sous la forme d'une structure de distillation catalytique. L'hydrogène est fourni de manière nécessaire afin de réaliser la réaction et, on suppose, à réduire l'oxyde et

le maintenir à l'état d'hydrure. On pensait précédemment que l'état d'hydrure était l'état actif, cependant, les quantités très faibles d'hydrogène présent, qui donnent d'excellents résultats peuvent indiquer le contraire. Dans
5 tous les cas, l'état du catalyseur concerne la théorie des mécanismes, qui n'est pas le sujet de la présente invention. Le réacteur à colonne de distillation est mis en oeuvre à une pression telle que le mélange réactionnel soit en ébullition dans le lit du catalyseur. Si souhaité, une
10 charge de queue contenant des matières à point d'ébullition plus élevé peut être extraite pour réaliser une séparation complète.

Dans une forme de réalisation avec des C_3 , au moyen de la pression partielle en hydrogène telle que citée,
15 la présente invention comprend un procédé pour l'hydrogénation sélective des dioléfinés et des composés acétyléniques contenus dans une charge riche en propylène, comprenant les étapes de :

(a) introduction :

20 (1) d'une première charge comprenant du propylène, des dioléfinés et des composés acétyléniques, et
(2) d'une deuxième charge contenant de l'hydrogène, dans un réacteur à colonne de distillation, dans une zone d'introduction;

25 (b) de manière simultanée, dans le réacteur à colonne de distillation :

(i) mise en contact des première et deuxième charges dans une zone de réaction-distillation avec un catalyseur d'hydrogénation capable d'agir comme structure
30 de distillation pour ainsi faire réagir essentiellement toutes les dioléfinés et tous les composés acétyléniques avec l'hydrogène pour former le propylène et d'autres produits hydrogénés dans un mélange réactionnel, et

(ii) séparation du propylène contenu dans la
35 première charge et du propylène formé par la réaction des dioléfinés et des composés acétyléniques à partir du mélange réactionnel par distillation fractionnée, et

(c) extraction du propylène séparé à l'étape (b) (ii) ainsi que le propane et les composés plus légers, y compris l'hydrogène n'ayant pas réagi, du réacteur à colonne de distillation comme fractions de tête. Facultativement, le
5 procédé peut comprendre l'extraction de tout composé en C_4 ou à point d'ébullition plus élevé du réacteur à colonne de distillation comme fractions de queue. Il n'y a pas de perte significative en propylène par l'hydrogénation.

Dans une forme de réalisation en C_5 , au moyen de
10 la pression partielle en hydrogène telle que donnée, la présente invention comprend l'introduction d'une coupe de naphta léger comprenant un mélange d'hydrocarbures ainsi qu'une charge d'hydrogène vers un réacteur à colonne de distillation contenant un catalyseur d'hydrogénation qui est
15 un composant d'une structure de distillation et l'hydrogénation sélective des dioléfines contenues dans le naphta léger. De manière simultanée, les composés les plus légers, y compris l'hydrogène n'ayant pas réagi, sont distillés et séparés comme fractions de tête du produit de
20 naphta léger partiellement hydrogéné. En outre, et de manière simultanée à l'hydrogénation sélective et à la distillation, une partie des mono-oléfines en C_5 sont isomérisées en une charge plus souhaitable pour la production de t-amylméthyléther (TAME) par la réaction de
25 l'iso-oléfine avec du méthanol. Essentiellement toutes les dioléfines sont converties en les mono-oléfines avec une hydrogénation très faible des mono-oléfines.

Dans une forme de réalisation supplémentaire utilisant le naphta léger, le courant d'introduction est,
30 de manière prédominante, une charge en C_5 et le produit de naphta léger est extrait comme produit de queue. Les produits de tête sont passés dans un condenseur dans lequel tous les produits condensables sont condensés et une partie est refluée vers le sommet de la colonne. On peut utiliser
35 des rapports de reflux de 0,5 à 20:1 pour les différentes formes de réalisation.

Dans une autre forme de réalisation utilisant le

courant d'introduction de naphta léger et la pression partielle en hydrogène telle que donnée, le courant d'introduction comprend un courant plus large en C_5 à C_8 , les C_5 sont séparés des composants en C_6+ dans la section inférieure d'un réacteur à colonne de distillation. Les composants en C_6+ sont extraits comme charge de queue alors que les C_5 sont mis en ébullition dans la section supérieure du réacteur à colonne de distillation qui contient la structure de distillation catalytique, qui réalise l'hydrogénation sélective des dioléfines. Les C_5 hydrogénés sont prélevés comme fractions de tête ainsi que l'excès d'hydrogène et sont passés vers le condenseur dans lequel tous les produits condensables sont condensés et ensuite séparés des produits non condensables (principalement l'hydrogène), par exemple dans un séparateur à tambour à reflux. Une partie du liquide provenant du séparateur est retournée vers le réacteur à colonne de distillation comme reflux et le reste est extrait comme produit, qui peut être directement chargé vers une unité de TAME. Si désiré, une section supplémentaire de distillation inerte peut être utilisée au-dessus de la structure de distillation catalytique avec un tirage inférieur latéral des produits en C_5 pour éliminer l'excès d'hydrogène ainsi que tout autre composant léger tel que l'air, l'eau, etc., qui peuvent troubler l'unité de TAME en aval.

Dans la forme de réalisation avec le naphta léger, la présente invention est un procédé pour l'hydrogénation sélective des dioléfines contenues dans un naphta léger, comprenant les étapes de :

(a) introduction :

(1) d'une première charge comprenant un naphta léger comprenant des dioléfines, et

(2) d'une deuxième charge contenant de l'hydrogène, dans un réacteur à colonne de distillation dans une zone d'introduction;

(b) de manière simultanée dans le réacteur à colonne de distillation :

(i) mise en contact des première et deuxième charges dans une zone de réaction-distillation avec un catalyseur d'hydrogénation capable d'agir comme structure de distillation, pour faire réagir ainsi essentiellement
5 toutes les dioléfines avec l'hydrogène, pour former des pentènes et d'autres produits hydrogénés dans un mélange réactionnel, et

(ii) mise en oeuvre du réacteur à colonne de distillation à une pression telle qu'une partie du mélange
10 soit vaporisée par la chaleur exothermique de la réaction;

(c) extraction d'une partie du liquide provenant de l'étape (b) (ii) du réacteur à colonne de distillation comme fractions de queue, et

(d) extraction des vapeurs de l'étape (b) (ii) ainsi
15 que tout hydrogène n'ayant pas réagi du réacteur à colonne de distillation en tant que fractions de tête.

Les dioléfines contenues dans la coupe en C₅ ont un point d'ébullition plus élevé que les autres composés et donc, peuvent être concentrées dans la zone catalytique
20 alors que les mono-oléfines sont isomérisées et éliminées dans la partie supérieure de la colonne. Les réactions intéressantes des composés en C₅ sont :

(1) isoprène (2-méthylbutadiène-1,3) + hydrogène pour faire 2-méthylbutène-1 et 2-méthylbutène-2;

25 (2) cis- et trans-1,3-pentadiènes (cis- et transpipérylènes) + hydrogène pour faire pentène-1 et pentène-2;

(3) 3-méthylbutène-1 en 2-méthylbutène-2 et 2-méthylbutène-1;

30 (4) 2-méthylbutène-1 en 2-méthylbutène-2;

(5) 2-méthylbutène-2 en 2-méthylbutène-1, et

(6) 1,3-butadiène en butène-1 et butène-2.

Les deux premières réactions éliminent les composants non souhaitables alors que la troisième est
35 avantageuse pour une introduction dans un réacteur de TAME. Le 3-méthylbutène-1 ne réagit pas avec le méthanol pour produire du TAME sur le catalyseur à acide sulfonique alors

que les deux 2-méthylbutènes le font.

La présente invention réalise le procédé dans une colonne garnie de catalyseur, que l'on peut supposer contenir une phase vapeur et un peu de phase liquide comme
5 dans toute distillation. Le réacteur à colonne de distillation est mis en oeuvre à une pression telle que le mélange réactionnel soit en ébullition dans le lit du catalyseur. Le présent procédé est mis en oeuvre à une pression de tête du réacteur à colonne de distillation dans
10 l'intervalle compris entre 0 et 2 413 180 Pa manométriques (0 et 350 psig), de préférence 1 723 700 (250) ou moins et des températures dans cette même zone de réaction-distillation dans l'intervalle de 4,44 à 148,89°C (40 à 300°F), de préférence 43,33 à 132,22°C (110 à 270°F) aux
15 pressions partielles en hydrogène nécessaires. La vitesse spatiale horaire de la masse d'introduction (WHSV), qui est définie ici par le poids unitaire de charge par heure entrant dans la colonne de distillation-réaction par poids unitaire de catalyseur dans les structures de distillation
20 catalytique peuvent varier dans une large mesure, avec les autres paramètres de mise en oeuvre, par exemple entre 0,1 et 35.

Les avantages de l'utilisation d'un réacteur à colonne de distillation dans le présent procédé
25 d'hydrogénation sélectif sont la meilleure sélectivité de la transformation de dioléfines en oléfines, la conservation de la chaleur et la séparation par distillation qui peut éliminer certains composés non souhaitables, par exemple des contaminants soufrés lourds, de la charge avant l'exposition
30 au catalyseur et la distillation peut concentrer les composés souhaités dans la zone catalytique.

Un "taux de mousse" est maintenu de préférence au travers du lit catalytique par contrôle des vitesses d'extraction des produits de queue et/ou de tête, ce qui
35 améliore l'efficacité du catalyseur tout en diminuant le poids nécessaire de catalyseur. Comme on peut l'apprécier, le liquide est en ébullition et l'état physique est

réellement une mousse ayant une densité plus élevée que celle que l'on observerait normalement dans une colonne de distillation remplie, mais inférieure à celle du liquide sans les vapeurs d'ébullition, comme décrit dans le brevet
5 U.S. n° 5 221 441 qui est incorporé ici. A la base, le mode par mousse appelé "phase liquide continue (LPC)" signifie ci-après que l'écoulement de liquide provenant de la partie de distillation catalytique a été restreint, de sorte que la vapeur montante crée une mousse. En effet, la phase
10 continue est le liquide plutôt que la vapeur comme c'est habituel dans une distillation. Le résultat est le contact augmenté du liquide avec la matière catalytique pendant la distillation et une meilleure hydrogénation sélective.

La température dans le réacteur est déterminée
15 par le point d'ébullition du mélange liquide présent à toute pression donnée. La température dans les parties inférieures de la colonne reflète la constitution de la matière dans cette partie de la colonne, qui est supérieure à celle dans la partie supérieure; à savoir, à pression constante, un
20 changement de la température du système indique un changement de la composition dans la colonne. Pour changer la température, on fait varier la pression. Le contrôle de la température dans la zone de réaction est donc réalisé par une variation de la pression; en augmentant la pression, la
25 température du système augmente et vice versa.

Comme décrit, la matière catalytique utilisée dans le procédé d'hydrogénation se trouve sous une forme qui sert de garniture de distillation. De manière vague, la matière catalytique est un composant d'un système de
30 distillation fonctionnant comme catalyseur et garniture de distillation, à savoir, une garniture pour une colonne de distillation ayant une fonction de distillation ainsi qu'une fonction catalytique.

Le système de réaction peut être décrit comme
35 hétérogène, puisque le catalyseur reste sous forme d'une entité distincte. Tout catalyseur d'hydrogénation approprié peut être utilisé, par exemple les métaux du groupe VIII du

tableau périodique des éléments, (ou des composés de métaux du groupe VIII) comme composant catalytique principal, seuls ou avec des promoteurs et modifiants tels que palladium/or, palladium/argent, cobalt/zirconium, nickel de préférence
5 déposé sur un support tel que l'alumine, de la brique réfractaire, de la pierre ponce, du carbone, de la silice, une résine ou analogues.

Une matière catalytique préférée comprend de l'oxyde de palladium, de préférence à 0,1 à 5,0% en poids, supporté sur un support approprié tel que de l'alumine, du
10 carbone ou de la silice, par exemple des extrudats d'alumine à 0,32 cm (1/8"). Dans une structure de distillation catalytique préférée, la matière catalytique particulière est placée sur un plateau poreux ou un tamis qui contient
15 le catalyseur et fournit des surfaces de distillation, sous la forme d'une structure de treillis métallique telle qu'une structure tubulaire de treillis métallique ou tout autre structure similaire.

Une structure catalytique préférée pour la présente réaction d'hydrogénation comprenant une matière
20 tubulaire, flexible, semi-rigide à réseau ouvert telle qu'un treillis en acier inoxydable, comprend une matière catalytique particulière de l'une des nombreuses formes de réalisation récemment développées en association avec le
25 présent procédé.

Une des structures catalytiques nouvelles développées pour une utilisation dans les hydrogénations est décrite dans le brevet U.S. n° 5 266 546 qui est incorporé ici dans son entièreté. Brièvement, la nouvelle structure
30 catalytique est une structure de distillation catalytique comprenant une matière flexible, semi-rigide, tubulaire, à réseau ouvert telle qu'un treillis en acier inoxydable, comprenant une matière catalytique particulière, la matière tubulaire ayant deux extrémités et ayant une longueur située
35 dans l'intervalle d'environ une demi à deux fois le diamètre de la matière tubulaire, une première extrémité étant fixée le long d'un premier axe pour former un premier joint et une

deuxième extrémité étant fixée le long d'un deuxième axe pour former un deuxième joint, où le plan du premier joint le long de l'axe de la matière tubulaire et le plan du deuxième joint le long de l'axe de la matière tubulaire se
5 coupent l'un l'autre à un angle d'environ 15 à 90°.

Le brevet U.S n° 4 242 530 et le brevet U.S. n° 4 443 559 qui sont incorporés ici, décrivent un catalyseur supporté dans une pluralité de poches d'une courroie en toile ou de structures tubulaires en treillis,
10 qui sont supportées dans le réacteur à colonne de distillation par un treillis ouvert, noué en acier inoxydable en les tordant ensemble en une hélice. Le document USSN 08/075 328 établi le 11 juin 1993, qui est incorporé ici, décrit plusieurs autres structures
15 appropriées dans la technique antérieure et décrit de nouvelles structures appropriées pour le présent procédé.

La matière catalytique particulière peut être une poudre, de petits morceaux ou fragments irréguliers, de petites billes et analogues. La forme particulière de la
20 matière catalytique de la structure n'est pas critique tant qu'une surface spécifique suffisante soit fournie pour permettre une vitesse de réaction raisonnable. La taille des particules catalytiques peut être prédéterminée pour chaque matière catalytique (puisque la porosité ou la surface
25 spécifique interne disponible peut varier pour différentes matières et bien sûr, affecter l'activité de la matière catalytique).

Pour les présentes hydrogénations, les structures catalytiques préférées pour la garniture sont celles
30 utilisant la structure la plus ouverte de plateaux ou tamis perméables.

Se référant à présent à la Fig. 1, on y voit un organigramme simplifié schématique d'une forme de réalisation préférée en C₅. On y montre un réacteur à
35 colonne de distillation 10 contenant une garniture de catalyseur d'hydrogénation approprié comme partie d'une structure de distillation 12 telle que le dispositif en

treillis décrit ci-dessus. La colonne peut également avoir une structure de distillation standard 14. Le naphta léger est introduit par la conduite 1 dans le réacteur à colonne de distillation 10, en dessous de la garniture catalytique.

- 5 L'hydrogène est introduit sous forme d'un gaz par la conduite d'écoulement 2 au bas ou près du bas du lit de la garniture catalytique.

Le courant d'introduction de C_5 et l'hydrogène sont introduits de préférence dans le réacteur à colonne de distillation de manière séparée ou ils peuvent être mélangés avant l'introduction. Un courant d'introduction mixte est introduit en dessous du lit catalytique ou à l'extrémité inférieure du lit. L'hydrogène seul est introduit en dessous du lit catalytique et la charge en C_5 est introduite, de préférence, en dessous du lit. Bien que l'hydrocarbure soit de préférence introduit en dessous du lit pour maintenir les impuretés lourdes telles que les composés soufrés à l'extérieur, il peut être introduit jusqu'à un tiers du lit. La pression choisie est telle qu'elle maintienne les diènes et les autres composés fortement insaturés dans le lit catalytique, tout en permettant au propylène et aux produits plus légers de distiller sous forme de fraction de tête.

La chaleur est ajoutée par le bas via la conduite d'écoulement 4, par circulation au travers du rebouilleur 40 et retour vers la colonne via la conduite d'écoulement 13. Lorsque la réaction a commencé, la chaleur de la réaction qui est exothermique provoque une vaporisation supplémentaire du mélange dans le lit. Les vapeurs sont prélevées comme fraction de tête par la conduite d'écoulement 3 et passent vers le condenseur 20 où sensiblement toutes les matières condensables sont condensées jusqu'à une température de $37,78^{\circ}\text{C}$ (100°F). Les produits de tête sont alors passés vers le tambour de reflux 30 où la matière condensée est récoltée et séparée des produits non condensables tels que l'hydrogène n'ayant pas réagi. Une partie de matières condensées récoltées dans le tambour de reflux sont retournées vers le sommet du réacteur

à colonne de distillation 10 via la conduite d'écoulement 6. Le produit distillé, extrait par la conduite 9, est une charge d'introduction appropriée par un réacteur de TAME. La matière non condensable est ventilée du tambour à reflux 5 par la conduite d'écoulement 7 et dans un but d'économie, l'hydrogène peut être recyclé vers le réacteur (non présenté).

Le produit de queue ne contenant essentiellement pas de dioléfinés en C_5 est extrait par la conduite 10 d'écoulement 8 et peut être envoyé vers un mélangeur d'essence comme essence stable. Le procédé est avantageux parce que la chaleur élevée de l'hydrogénation est absorbée par la vaporisation d'une partie du liquide, de sorte qu'un contrôle de la température est réalisé en ajustant la 15 pression du système. Tout excès d'hydrogène est extrait des produits de queue. Dans le cas de C_5 , les composants non hydrogénés sont moins volatils et tendent à rester dans le réacteur pendant une période plus longue, ce qui aide à une réaction plus complète.

20 Dans la Fig. 2, on présente une deuxième forme de réalisation de l'invention, dans laquelle le naphta léger est introduit dans la colonne 10 au-dessus de la structure de distillation catalytique 12 par la conduite d'écoulement 1'. Sinon l'arrangement est identique à celui de la Fig. 1. 25 La Fig. 3 illustre une troisième forme de réalisation dans laquelle la colonne comprend une structure de distillation classique supplémentaire 216 au-dessus de la structure de distillation catalytique 12 pour séparer tous les C_4 et les matières plus légères, l'hydrogène et d'autres composants 30 à point d'ébullition plus faible des C_5 , qui sont extraits sous forme de charge latérale par la conduite d'écoulement 209.

EXEMPLE 1.-

Dans cet exemple, la charge hydrocarbonée est 35 riche en propylène telle qu'une coupe en C_3 provenant d'une installation de gaz d'une unité de craquage catalytique

fluide ou d'un craqueur sous pression. Une analyse typique d'une telle charge est donnée au tableau II ci-dessous.

Le catalyseur est du PdO à 0,3% en poids sur des extrudats d' Al_2O_3 (alumine) de 0,32 cm (1/8"), un catalyseur d'hydrogénation vendu par United Catalysts, Inc., et appelé G68F. Les propriétés physiques et chimiques typiques du catalyseur sont fournies par le fabricant et sont les suivantes :

TABLEAU I

10	Appellation	G68F
	Forme	Sphères
	Taille nominale	3 x 6
	Pourcentage en poids de palladium	0,3
15	Support	Alumine de pureté élevée

On suppose que le catalyseur est de l'hydrure de palladium qui est produit pendant la mise en oeuvre.

Le débit en hydrogène vers le réacteur doit être suffisant pour maintenir le catalyseur sous la forme active, parce que de l'hydrogène est perdu du catalyseur par l'hydrogénation. Le débit en hydrogène doit être ajusté à la pression partielle décrite, de sorte qu'elle soit suffisante pour supporter la réaction d'hydrogénation et remplacer l'hydrogène perdu du catalyseur, mais être maintenue inférieure à celle nécessaire pour l'hydrogénation du propylène et pour prévenir la submersion de la colonne. D'une manière générale, le rapport molaire de l'hydrogène aux composés acétyléniques dans la charge vers le lit fixé est d'environ 1,05 à 2,5, de préférence de 1,4 à 2,0. La présence d'une charge en hydrogène comme décrit ici n'affecte pas de manière nuisible la mise en oeuvre physique du système de distillation catalytique.

TABLEAU II

	Composant	% Mole
	Méthane	0,000
	Ethylène	0,000
5	Ethane	0,075
	Propylène	82,722
	Propane	11,118
	Méthylacétylène	2,368
	Propadiène	1,304
10	Cyclo-C ₃	0,048
	Isobutane	0,000
	Isobutène	0,015
	Butène-1	0,242
	Butadiène	1,529
15	n-Butane	0,112
	Trans-butène-2	0,008
	Vinylacétylène	0,013
	Cis-butène-2	0,000
	C ₅ et plus lourds	0,000
20	Total	100,000
	Propylène/propane	7,440

La charge contenant le propylène et l'hydrogène peuvent être introduits dans le réacteur à colonne de distillation de manière séparée ou ils peuvent être mélangés avant l'introduction. Un courant d'introduction mixte est introduit en dessous du lit catalytique ou à l'extrémité inférieure du lit. L'hydrogène seul est introduit en dessous du lit catalytique et la charge en C₃ est de préférence introduite en dessous du lit. L'introduction d'hydrocarbures dans le lit peut résulter en une certaine désactivation du catalyseur par les impuretés. La pression choisie est telle qu'elle maintienne les diènes et acétylènes dans le lit catalytique alors qu'elle permet au propylène et aux composants plus légers à distiller comme fraction de tête. Tout hydrogène n'ayant pas réagi se trouve dans la fraction de tête avec les C₃.

L'unité pilote utilisée est une colonne de laboratoire de 2,54 cm (1 pouce) et d'une hauteur de 4,57 m (15 pieds). On place le catalyseur, 240 g de PdO à 0,3% en poids sur des extrudats d'alumine de 0,32 cm (1/8"), dans

des poches d'une garniture de distillation sous forme de treillis pour former les structures catalytiques de distillation décrites dans le brevet U.S. n° 5 266 546 incorporé ici. Les structures catalytiques de distillation

5 sont placées au niveau de 3,08 m (10 pieds) centraux de la colonne, les 0,77 m (2,5 pieds) inférieurs et supérieurs étant chargés d'une garniture de distillation inerte. La charge riche en propylène et l'hydrogène sont amenés vers la colonne et la chaleur ajoutée pour initier la réaction.

10 La pression de tête est maintenue entre 1 654 752 et 2 413 180 Pa manométriques (240 et 315 psig). Dans l'unité pilote, on ne prélève pas de queue et une quantité à l'équilibre de C_4+ d'environ 15% en volume est présente dans la partie inférieure de la colonne, comme indiqué par une

15 température constante d'environ 60°C (140°F). La température constante indique également qu'il n'y a pas formation de matières plus lourdes, produites suite à une oligomérisation quelconque. S'il y avait des diènes résiduels, la température de queue augmenterait par la formation de

20 produits plus lourds, indiquant ainsi une élimination totale sélective des diènes et des acétylènes. Dans des unités industrielles ou à échelle plus grande, un tirage des fractions de queue devrait probablement être compris pour réaliser la séparation des C_4+ du produit propylène. Le

25 tableau III ci-dessous donne les résultats de l'unité pilote.

TABLEAU III

Période de charge, h Pression, psig Température du bas, °F	Charge						336 280 140
	220 315 140	221 315 140	237 300 140	239 280 140	241 280 140	335 280 140	
Débit, livres/h (liquide) Débit de H ₂ , SCF/h (gaz) Rapport H ₂ /acétylène MA + PD dans la charge, % en moles C ₃ = C ₃ + MA + PD C ₃	6,0 4,0 1,452 3,708 82,3740 86,082 2,7	6,0 4,0 1,451 3,708 82,3740 86,082 2,7	6,0 4,0 1,468 3,690 82,3740 86,064 2,6	5,9 4,0 1,493 3,690 82,3740 86,064 2,6	5,9 5,0 1,867 3,690 82,3740 86,064 2,7	11,0 8,0 1,602 3,690 82,3740 86,064 2,6	11,0 10,0 2,002 3,690 82,3740 86,064 2,6
Analyse du produit de tête, % en moles							
Ethane	0,065	0,030	0,080	0,052	0,052	0,068	0,069
Propylène	86,460	86,184	87,221	86,379	85,583	87,355	87,421
Propane	11,717	11,304	11,074	12,041	12,353	10,687	10,957
Méthylacétylène	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,212	0,013
Propadiène	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,470	0,064
Cyclo-C ₃	0,049	0,054	0,045	0,044	0,051	0,043	0,045
Isobutane	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Isobutène	0,014	0,016	0,010	0,007	0,012	0,009	0,085
Butène-1	0,845	1,369	0,831	0,781	0,856	0,394	0,739
n-Butane	0,127	0,207	0,117	0,105	0,151	0,077	0,076
Trans-butène-2	0,544	0,950	0,472	0,466	0,600	0,116	0,292
Vinylacétylène	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cis-butène-2	0,185	0,327	0,144	0,155	0,237	0,031	0,056
C ₅ et plus lourds	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
% MAPD	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,682	0,077

EXEMPLE 2.-

Le catalyseur est du palladium à 0,34% sur des sphères de Al_2O_3 (alumine) de 3 à 8, vendu par United Catalysts Inc., et appelé G68C. Les propriétés physiques et chimiques typiques du catalyseur telles que fournies par le fabricant sont les suivantes :

TABLEAU IV

	Appellation	G68C
	Forme	Sphère
10	Taille nominale	5 x 8
	Pourcentage en poids de palladium	0,3 (0,27-0,33)
	Support	Alumine de pureté élevée

On suppose que le catalyseur est de l'hydrure de palladium qui est produit au cours de la mise en oeuvre. Le débit en hydrogène vers le réacteur doit être suffisant pour maintenir le catalyseur sous sa forme active parce que de l'hydrogène est perdu du catalyseur par l'hydrogénation. La "quantité de mise en oeuvre d'hydrogène", le terme utilisé ici, est déterminé en considérant que les C_5 doivent être au moins à 1,0, de préférence plus de 2,0, par exemple environ 10 moles d'hydrogène par mole de dioléfine.

Une colonne en acier 310 de 7,62 cm (3 pouces) de diamètre et de 9,14 m (30 pieds) de haut, avec un rebouilleur 340, un condenseur 320 et un système de reflux 330 et 306 est utilisé comme représenté à la Fig. 4. Les 4,57 m (15 pieds) centraux sont garnis d'une structure catalytique de distillation 312 comprenant le catalyseur, du palladium à 0,34% en poids sur de l'alumine sphérique de 0,32 cm (1/8"), qui est contenu dans les poches d'une courroie en fibres de verre et tordue avec un treillis en acier inoxydable. La colonne est purgée par de l'azote et

la pression augmentée jusqu'à 137 896 Pa manométriques (20 psig). La charge de naphta léger qui a été préfractionnée pour éliminer la majorité des matières en C_6+ est introduite dans la colonne par la conduite 301 à 50 livres par heure. Lorsqu'un taux inférieur est obtenu et que le liquide se situe au niveau désiré dans la colonne, on commence à prélever une fraction de queue par la conduite 308 et la circulation du rebouilleur commence par les conduites 304 et 313. On ajoute la chaleur vers le rebouilleur 340 jusqu'à ce que l'on observe de la vapeur au sommet de la colonne, mis en évidence par une température uniforme de 176,4°C (130°F) tout au long de la colonne. On commence l'écoulement d'hydrogène vers le bas de la colonne, à environ 8 à 10 SCFH par la conduite 302. La pression de la colonne est alors contrôlée pour maintenir une température au bas d'environ 518,4°C (320°F) et une température du lit catalytique d'environ 410,4°C (260°F). La pression de la fraction de tête est donc maintenue à environ 1 378 960 Pa absolus (200 psig). La fraction de tête est prélevée par la conduite 303 et partiellement condensée dans le condenseur 320 et toutes les matières condensables sont collectées dans le tambour à reflux 330 et retournées vers le sommet de la colonne comme reflux par la conduite 306. Les produits non condensables sont ventilés du tambour par la conduite 307. La fraction de queue liquide est extraite par la conduite 308. Les résultats sont données au tableau V ci-dessous, dans lequel les analyses des charge et queue sont comparées.

TABLEAU V

Composant, % en poids	Charge	Produit de queue	% de variation
Légers	0,073	0,000	-100
Diméthyléther	0,003	0,002	-36
Isobutane	0,488	0,093	-81
Méthanol	0,058	0,000	-100
Autres C ₄	4,573	3,304	-28
3-Méthylbutène-1	1,026	0,270	-74
Isopentane	31,974	32,066	0
Pentène-1	2,708	0,962	-64
2-Méthylbutène-1	6,496	4,012	-38
n-Pentane	3,848	4,061	6
2-Méthylbutadiène-1,3	0,147	0,002	-99
Trans-pentène-2	6,995	9,066	30

Composant, % en poids	Charge	Produit de queue	% de variation
Inconnu 1	0,138	0,094	-32
Cis-pentène-2	3,886	3,723	-4
2-Méthylbutène-2	11,634	14,083	21
Trans-pipérylène	0,142	0,002	-98
Cis-pipérylène	0,095	0,003	-97
Cyclo-C ₅	0,001	0,058	-47
C ₆ +	25,603	28,198	10
Total	100,000	100,000	

EXEMPLE 3.-

Pendant l'expérience de l'exemple 2, la pression supérieure est ajustée pour faire varier la température du lit catalytique. A des températures inférieures, la
5 conversion des dioléfines est inférieure, mais la différence principale est que l'isomérisation du 3-méthylbutène-1 est affectée de manière plus dramatique. Le tableau VI ci-dessous compare les conversions des dioléfines et du 3-méthylbutène-1 par rapport à la température de mise en
10 oeuvre.

TABLEAU VI

Température moyenne °F	Pression supérieure psig	Heures STM	Conversion, % en moles			
			Isoprène	t-Pip	c-Pip	3-Méthylbutène-1
230	130	200	65	57	65	17
250	145	300	97	95	95	55
265	200	600	100	99	99	80

EXEMPLE 4.-Charges de C₄.

Cette série d'expériences démontre l'élimination inattendue de diènes à partir de courants de C₄ à pressions partielles en hydrogène extrêmement faibles. Elle démontre également que les pressions totales inférieures sont également appropriées. Les expériences sont réalisées suivant deux modes. Dans un mode, une distillation classique, on utilise une phase de vapeur continue. Dans l'autre mode, on utilise un mode préféré de phase continue liquide "LPC".

Le réacteur utilisé pour l'expérience 1 est une colonne de 7,62 cm (3 pouces) de diamètre contenant une garniture de catalyseur sur 6,09 m (20 pieds), contenant 28,317 dm³ (1 pied cubique) de matière catalytique (du palladium à 0,5% sur de l'alumine 8 à 12, produit E144SDU de Calciat, Catalyst and Performance Chemicals Division, Mallinckrodt, Inc.), avec 1,40 m (4,5 pieds) d'anneau en acier de 1,59 cm (5/8") au-dessus et 4,72 m (15,5 pieds) d'anneau Pall en acier de 1,59 cm (5/8") en dessous du lit catalytique. Au cours de l'expérience 2, on utilise une colonne de 7,62 cm (3 pouces) de diamètre contenant 6,09 m (20 pieds) d'une garniture de catalyseur, contenant 28,317 dm³ (1 pied cubique) de matière catalytique (palladium à 0,5% sur de l'alumine 8 à 12, produit E144SDU de Calciat, Catalyst and Performance Chemicals Division, Mallinckrodt, Inc.), avec 1,40 m (4,5 pieds) d'anneau Pall en acier de 1,59 cm (5/8") au-dessus et 7,62 m (25 pieds) de fil antibuée et 15,24 m (50 pieds) d'anneau Pall en acier de 1,59 cm (5/8") en dessous du lit catalytique. On charge le catalyseur dans des chemises de fil tubulaires de 2,54 cm (1 pouce) placées en diagonale sur le fil antibuée et entourées autour d'un ballon d'environ 7,62 cm (3 pouces) de diamètre.

L'hydrocarbure est introduit dans la colonne en dessous du catalyseur. Pour commencer, la pression supérieure est établie à 827 376 Pa manométriques (120 psig)

et le rebouilleur est chargé avec la charge d'hydrocarbure à environ 9,07 kg (20 livres) par heure, le rebouilleur étant placé à 10%, ce qui est conservé pendant 15 minutes, puis le débit d'introduction est ajusté pour maintenir des
5 taux inférieurs de 50 à 75% jusqu'à ce que la température de tête se situe à 20° de la température de queue, puis on augmente le débit d'addition d'hydrocarbure à 45,35 kg (100 livres) par heure. Lorsque la pression différentielle atteint 6894,8 Pa (1,0 psi), on commence l'écoulement en
10 hydrogène à 424,76 dm³ standard par heure (15 scfh). On chauffe les fractions inférieures jusqu'à une température uniforme de 71,11°C (160°F), puis un écoulement de reflux moyen est commencé. La pression supérieure est choisie et la distillation-réaction est réalisée. Les conditions et
15 résultats de charge des hydrocarbures en C₄ pour chaque expérience sont donnés aux tableaux VII et VIII.

Les expériences réalisées suivant le mode LPC permettent l'élimination de tous les diènes, alors qu'une distillation classique laisse quelques parties par million
20 dans les mêmes conditions. Le débit interne de reflux est rapporté comme le rapport du liquide immédiatement en dessous de la garniture de catalyseur par rapport au distillat (L/D). Les données montrent que le mode LPC conduit à une meilleure élimination des diènes.

TABLEAU VII

Exemple 4, expérience 1, partie 1.41 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	2,3
Source de charge	Craquage catalytique fluide (FCC) de raffinerie
Débit d'introduction, livre/h	100
Débit de H ₂ , scfh	15
Pression, psig	120
Distillat, livre/h	93
Débit interne de reflux	0,73
Mode	Classique

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Ethylène	0,02	0,01	0,00	0,00
Ethane	0,20	0,01	0,00	0,69
Propylène	0,27	0,22	0,00	2,61
Propane	0,48	0,44	0,00	3,34
Isobutane	31,38	32,63	0,18	31,70
Isobutène	14,21	14,77	0,74	11,41
Butène-1	12,82	4,59	1,07	3,25
1,3-Butadiène	0,2788	0,0030	0,0199	0,0000
n-Butane	9,37	10,13	8,55	4,95
Trans-butène-2	17,13	24,69	25,56	11,49
2,2-Diméthylpropane	0,00	0,00	0,08	
Méthylcyclopropane	0,02	0,02	0,02	
Cis-butène-2	12,50	12,20	53,01	4,91
C ₃	1,26	0,27	10,58	0,06
Plus lourds	0,01	0,01	0,18	0,21
Total	100,00	100,0	100,0	
Livres/h	100,0	93,0	5	1,8
Température, °F		155	188	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes Isobutane n-Butènes n-Butane	0,28 31,4 42,5 9,4	30 ppm 31,0 43,0 10,0
% de butène-1 du total des n-butènes	30,2	10,2

TABLEAU VII (suite)

Exemple 4, expérience 1, partie 2.

102 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	1,5
Source de charge	Craquage catalytique fluide (FCC) de raffinerie
Débit d'introduction, livre/h	100
Débit de H ₂ , scfh	10
Pression, psig	120
Distillat, livre/h	93
Débit interne de reflux	0,74
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Ethylène	0,02	0,01	0,00	0,00
Ethane	0,20	0,02	0,00	0,70
Propylène	0,27	0,25	0,00	2,13
Propane	0,48	0,47	0,00	2,52
Isobutane	31,38	32,97	0,21	23,22
Isobutène	14,21	14,82	0,81	8,18
Butène-1	12,82	3,67	1,15	1,92
1,3-Butadiène	0,2788	0,0000	0,0211	0,0000
n-Butane	9,37	9,93	8,84	3,43
Trans-butène-2	17,13	25,37	25,71	8,29
2,2-Diméthylpropane	0,00	0,00	0,08	
Méthylcyclopropane	0,02	0,02	0,02	
Cis-butène-2	12,50	12,20	52,25	3,46
C ₅	1,26	0,28	10,70	0,00
Plus lourds	0,01	0,00	0,20	0,00
Total	100,00	100,0	100,0	
Livres/h	100,0	93,1	5	2,0
Température, °F		155	188	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes Isobutane n-Butènes n-Butane	0,28 31,4 42,5 9,4	0 ppm 31,2 42,6 9,8
% de butène-1 du total des n-butènes	30,2	8,2

TABLEAU VII (suite)

Exemple 4, expérience 1, partie 3.161 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia Source de charge	0,8 Craquage catalytique fluide (FCC) de raffinerie
Débit d'introduction, livre/h	100
Débit de H ₂ , scfh	5
Pression, psig	120
Distillat, livre/h	93
Débit interne de reflux	0,74
Mode	Classique

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Ethylène	0,02	0,01	0,00	0,00
Ethane	0,20	0,01	0,00	0,64
Propylène	0,27	0,25	0,00	1,96
Propane	0,48	0,46	0,00	2,24
Isobutane	31,38	32,84	0,47	20,08
Isobutène	14,21	14,87	0,87	7,12
Butène-1	12,82	10,32	1,20	4,26
1,3-Butadiène	0,2788	0,0262	0,0227	0,0000
n-Butane	9,37	9,52	8,71	2,87
Trans-butène-2	17,13	19,35	25,66	5,71
2,2-Diméthylpropane	0,00	0,00	0,08	
Méthylcyclopropane	0,02	0,02	0,02	
Cis-butène-2	12,50	12,08	52,60	2,96
C ₃	1,26	0,24	10,23	0,00
Plus lourds	0,01	0,00	0,12	0,00
Total	100,00	100,0	100,0	
Livres/h	100,0	92,7	5	2,3
Température, °F		156	188	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	0,28	262 ppm
Isobutane	31,4	30,9
n-Butènes	42,5	43,0
n-Butane	9,4	9,3
% de butène-1 du total des n-butènes	30,2	22,6

TABLEAU VII (suite)

Exemple 4, expérience 1, partie 4.198 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	1,5
Source de charge	Craquage catalytique fluide (FCC) de raffinerie
Débit d'introduction, livre/h	100
Débit de H ₂ , scfh	10
Pression, psig	120
Distillat, livre/h	93
Débit interne de reflux	0,74
Mode	Classique

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Ethylène	0,02	0,01	0,00	0,00
Ethane	0,20	0,01	0,02	0,64
Propylène	0,27	0,25	0,03	2,08
Propane	0,48	0,46	0,05	2,42
Isobutane	31,38	32,97	3,92	20,74
Isobutène	14,21	14,90	2,43	7,27
Butène-1	12,82	7,29	2,61	3,26
1,3-Butadiène	0,2788	0,0105	0,0509	0,0000
n-Butane	9,37	9,64	8,81	2,90
Trans-butène-2	17,13	21,91	24,64	6,32
2,2-Diméthylpropane	0,00	0,00	0,07	
Méthylcyclopropane	0,02	0,02	0,02	
Cis-butène-2	12,50	12,29	47,97	2,97
C ₃	1,26	0,23	9,22	0,00
Plus lourds	0,01	0,01	0,17	0,00
Total	100,00	100,0	100,00	
Livres/h	100,0	93,0	5	2,1
Température, °F		156	188	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes Isobutane n-Butènes n-Butane	0,28 31,4 42,5 9,4	105 ppm 31,3 42,6 9,5
% de butène-1 du total des n-butènes	30,2	16,4

TABLEAU VIII

Exemple 4, expérience 2, partie 1.

138 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	1,5
Source de charge	Craquage catalytique fluide (FCC) de raffinerie
Débit d'introduction, livre/h	56
Débit de H ₂ , scfh	15
Pression, psig	125
Distillat, livre/h	37
Débit interne de reflux	4,72
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Ethylène	0,03	0,03	0,00	0,00
Ethane	0,22	0,11	0,00	0,14
Propylène	0,24	0,31	0,00	0,68
Propane	0,53	0,68	0,00	1,18
Isobutane	28,17	39,45	0,01	33,16
Isobutène	15,05	21,03	0,0032	16,91
Butène-1	13,91	7,81	0,01	5,99
1,3-Butadiène	0,3441	0,0000	0,0000	0,0000
n-Butane	8,65	7,34	12,86	5,04
Trans-butène-2	17,76	16,71	40,71	11,43
2,2-Diméthylpropane	0,00	0,00	0,04	
Méthylcyclopropane	0,02	0,01	0,03	
Cis-butène-2	13,55	6,51	40,84	4,26
C ₅	1,53	0,02	5,47	0,00
Plus lourds	0,00	0,00	0,01	0,05
Total	100,00	100,0	100,00	
Livres/h	56,0	37,1	15	4,0
Température, °F		164	182	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes Isobutane n-Butènes n-Butane	0,3 28,2 45,2 8,7	0 ppm 28,5 43,9 8,7
% de butène-1 du total des n-butènes	30,8	12,8

TABLEAU VIII (suite)

Exemple 4, expérience 2, partie 2.

173 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia Source de charge	1,5 Craquage catalytique fluide (FCC) de raffinerie
Débit d'introduction, livre/h	56
Débit de H ₂ , scfh	15
Pression, psig	125
Distillat, livre/h	32
Débit interne de reflux	5,46
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Ethylène	0,03	0,03	0,00	0,02
Ethane	0,22	0,09	0,00	0,29
Propylène	0,24	0,33	0,00	0,77
Propane	0,53	0,74	0,00	2,56
Isobutane	28,17	43,97	0,01	43,60
Isobutène	15,05	23,39	0,0541	5,45
Butène-1	13,91	7,20	0,22	19,75
1,3-Butadiène	0,3441	0,0000	0,0024	0,0000
n-Butane	8,65	5,24	15,64	3,88
Trans-butène-2	17,76	13,92	42,32	8,80
2,2-Diméthylpropane	0,00	0,00	0,03	
Méthylcyclopropane	0,02	0,01	0,03	
Cis-butène-2	13,55	5,07	37,33	3,22
C ₃	1,53	0,00	4,35	0,00
Plus lourds	0,00	0,00	0,01	0,00
Total	100,00	100,0	100,00	
Livres/h	56,0	32,2	19	4,9
Température, °F		164	182	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes Isobutane n-Butènes n-Butane	0,3 28,2 45,2 8,7	0 ppm 29,1 44,9 8,6
% de butène-1 du total des n-butènes	30,8	13,3

EXEMPLE 5.-Courants de naphta FCC léger.

On utilise les mêmes procédés que ceux décrits à l'exemple 4, cependant, le catalyseur est du G68C-1, un produit à 0,4% de palladium sur de l'alumine 7 à 12 de United Catalyst, Inc. On charge 9,14 m (30 pieds) de garniture catalytique [42,47 dm³ (1,5 pied cubique) de matière catalytique] préparée sous forme d'une structure de distillation comme décrit à l'exemple 4, dans une colonne de 7,62 cm (3 pouces), avec 1,52 m (5 pieds) d'anneaux Pall en acier 1,59 cm (5/8") et 3,05 m (10 pieds) d'espace libre au-dessus et 0,91 m (3 pieds) de fil antibuée et 15,24 m (50 pieds) d'anneaux Pall en acier 1,59 cm (5/8") en dessous. On réalise la distillation pour prélever une tête de C₅ hydrotraités et les composants les plus lourds comme queue. Les charges, conditions et résultats pour chacune des trois expériences sont donnés aux tableaux IX à XI.

Les résultats de l'expérience 3 à 74 heures de charge, qui est réalisée à une pression partielle en hydrogène faible et à un WHSV élevé de 20 sont inférieurs à ceux attendus. En augmentant la pression partielle en hydrogène jusqu'à seulement 30 337,12 Pa absolus (4,4 psia) à 272 heures de charge dans un mode de distillation classique, l'élimination du diène est améliorée de 10 fois.

TABLEAU IX

Exemple 5, expérience 1.

99 heures de charge.

Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	4,5
Débit d'introduction, livre/h	219
Débit de H ₂ , scfh	20
Pression, psig	125
Distillat, livre/h	47
Débit interne de reflux	2,11
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
C ₄	0,00	0,00	0,00	0,02
Isobutane	0,00	0,02	0,00	
Autres C ₄	0,33	1,52	0,04	
3-Méthylbutène-1	0,28	0,27	0,06	
Isopentane	7,40	32,40	2,32	33,23
Pentène-1	1,07	1,47	0,34	
2-Méthylbutène-1	1,81	4,09	0,60	
n-Pentane	3,82	17,65	1,62	
2-Méthylbutadiène-1,3	0,1761	0,0000	0,0595	
Trans-pentène-2	2,45	14,99	1,02	
Inconnu 1	0,02	0,04	0,02	21,62
Cis-pentène-2	1,36	4,86	0,59	
2-Méthylbutène-2	3,28	17,93	1,69	
Trans-pipérylène	0,18	0,00	0,10	
Cis-pipérylène	0,06	0,00	0,04	
Cyclopentène	0,29	0,26	0,26	
Inconnus 2	5,12	4,12	11,26	
Plus lourds	72,36	0,38	79,97	
Total	100,00	100,0	100,00	
Livres/h	218,8	47,0	171,9	0,00
Température, °F		256	417	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	1,91	17 ppm
2MB1 + 2MB2	22,9	24,2
Isopentane	33,4	32,5
Pentènes	22,0	22,6
n-Pentane	17,2	18,8
% de 3-MB-1 du total des isoamylènes	5,23	1,63
% de pentène-1 du total des n-pentènes	22,0	9,5

TABLEAU X

Exemple 5, expérience 2, partie 1.

45 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	4,8
Débit d'introduction, livre/h	217
Débit de H ₂ , scfh	20
Pression, psig	125
Distillat, livre/h	42
Débit interne de reflux	2,22
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
C ₄	0,00	0,00	0,00	0,32
Isobutane	0,03	0,16	0,00	
Autres C ₄	1,46	7,33	0,00	
3-Méthylbutène-1	0,21	0,20	0,00	
Isopentane	7,85	38,92	0,08	34,49
Pentène-1	0,76	1,04	0,02	
2-Méthylbutène-1	1,37	3,08	0,06	
n-Pentane	3,56	13,79	0,73	
2-Méthylbutadiène-1,3	0,101	0,0000	0,0110	
Trans-pentène-2	2,08	10,77	0,42	
Inconnu 1	0,02	0,04	0,01	
Cis-pentène-2	1,15	3,50	0,29	16,97
2-Méthylbutène-2	2,87	13,90	0,91	
Trans-pipérylène	0,11	0,00	0,04	
Cis-pipérylène	0,04	0,00	0,01	
Cyclopentène	0,31	0,43	0,23	
Inconnus 2	6,49	6,01	6,46	
Plus lourds	71,58	0,83	90,71	
Total	100,00	100,0	100,00	0,00
Livres/h	217,3	41,9	175,4	
Température, °F		260	406	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	1,21	0 ppm
2MB1 + 2MB2	20,8	21,6
Isopentane	38,4	40,3
Pentènes	19,6	18,9
n-Pentane	17,4	17,3
% de 3-MB-1 du total des isoamylènes	4,80	0,94
% de pentène-1 du total des n-pentènes	19,0	6,1

TABLEAU X (suite)
Exemple 5, expérience 2, partie 2.

201 heures de charge.

Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	2,9
Débit d'introduction, livre/h	219
Débit de H ₂ , scfh	20
Pression, psig	75
Distillat, livre/h	41
Débit interne de reflux	2,50
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
C ₄	0,00	0,02	0,00	
Isobutane	0,03	0,15	0,00	0,30
Autres C ₄	1,48	6,85	0,00	
3-Méthylbutène-1	0,21	0,32	0,00	
Isopentane	7,85	36,28	0,03	42,53
Pentène-1	0,76	1,18	0,01	
2-Méthylbutène-1	1,37	3,94	0,04	
n-Pentane	3,56	15,98	0,58	
2-Méthylbutadiène-1,3	0,1013	0,0000	0,0085	
Trans-pentène-2	2,08	12,08	0,33	
Inconnu 1	0,02	0,05	0,00	
Cis-pentène-2	1,15	3,88	0,23	18,14
2-Méthylbutène-2	2,87	13,81	0,76	
Trans-pipérylène	0,11	0,00	0,04	
Cis-pipérylène	0,04	0,00	0,01	
Cyclopentène	0,31	0,42	0,20	
Inconnus 2	6,49	4,49	6,35	
Plus lourds	71,58	0,54	91,42	
Total	100,00	100,0	100,00	
Livres/h	219,0	41,0	175,7	2,6
Température, °F		212	359	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	1,21	0 ppm
2MB1 + 2MB2	20,8	20,9
Isopentane	38,4	38,6
Pentènes	19,6	20,5
n-Pentane	17,4	18,2
% de 3-MB-1 du total des isoamylènes	4,80	1,50
% de pentène-1 du total des n-pentènes	19,0	6,0

TABLEAU XI
Exemple 5, expérience 3, partie 1.

44 heures de charge.

Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	2,7
Débit d'introduction, livre/h	295
Débit de H ₂ , scfh	20
Pression, psig	100
Distillat, livre/h	55
Débit interne de reflux	2,65
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
C ₄	0,02	0,07	0,00	0,49
Isobutane	0,07	0,27	0,00	
Autres C ₄	1,41	0,00	0,00	
3-Méthylbutène-1	0,25	0,73	0,00	
Isopentane	8,66	36,35	0,20	26,57
Pentène-1	0,87	2,09	0,02	
2-Méthylbutène-1	1,83	6,60	0,05	
n-Pentane	1,51	6,42	0,12	
2-Méthylbutadiène-1,3	0,0537	0,0024	0,0000	
Trans-pentène-2	2,58	13,00	0,21	
Inconnu 1	0,03	0,07	0,02	
Cis-pentène-2	1,42	5,13	0,22	28,45
2-Méthylbutène-2	3,93	15,45	1,12	
Trans-pipérylène	0,06	0,00	0,02	
Cis-pipérylène	0,03	0,00	0,01	
Cyclopentène	0,06	0,05	0,04	
Inconnus 2	7,50	6,65	7,69	
Plus lourds	69,71	7,12	90,28	
Total	100,00	100,00	100,00	
Livres/h	294,9	55,0	236,9	3,1
Température, °F		240	388	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	0,68	53 ppm
2MB1 + 2MB2	27,1	27,7
Isopentane	40,7	39,7
Pentènes	22,9	24,4
n-Pentane	7,1	7,1
% de 3-MB-1 du total des isoamylènes	4,23	2,61
% de pentène-1 du total des n-pentènes	17,8	9,2

TABLEAU XI (suite)

Exemple 5, expérience 3, partie 2.

74 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	1,5
Débit d'introduction, livre/h	295
Débit de H ₂ , scfh	10
Pression, psig	100
Distillat, livre/h	52
Débit interne de reflux	2,56
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
C ₄	0,02	0,08	0,00	0,68
Isobutane	0,07	0,29	0,00	
Autres C ₄	1,41	6,44	0,00	
3-Méthylbutène-1	0,25	1,13	0,00	
Isopentane	8,66	39,14	0,20	32,86
Pentène-1	0,87	3,65	0,02	
2-Méthylbutène-1	1,83	8,35	0,05	
n-Pentane	1,51	5,84	0,12	
2-Méthylbutadiène-1,3	0,0537	0,0417	0,0000	
Trans-pentène-2	2,58	10,45	0,21	
Inconnu 1	0,03	0,07	0,02	
Cis-pentène-2	1,42	5,11	0,22	0,00
2-Méthylbutène-2	3,93	13,09	1,12	
Trans-pipérylène	0,06	0,03	0,02	
Cis-pipérylène	0,03	0,05	0,01	
Cyclopentène	0,06	0,06	0,04	
Inconnus 2	7,50	5,29	7,69	
Plus lourds	69,71	0,90	90,28	
Total	100,00	100,00	100,00	
Livres/h	295,1	52,0	241,2	2,0
Température, °F		236	383	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	0,68	1263 ppm
2MB1 + 2MB2	27,1	27,5
Isopentane	40,7	42,4
Pentènes	22,9	21,9
n-Pentane	7,1	6,5
% de 3-MB-1 du total des isoamylènes	4,23	4,02
% de pentène-1 du total des n-pentènes	17,8	17,6

TABLEAU XI (suite)

Exemple 5, expérience 3, partie 3.272 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	4,4
Débit d'introduction, livre/h	295
Débit de H ₂ , scfh	30
Pression, psig	100
Distillat, livre/h	53
Débit interne de reflux	2,43
Mode	Classique

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
C ₄	0,02	0,08	0,00	1,58
Isobutane	0,07	1,03	0,00	
Autres C ₄	1,41	11,21	0,00	
3-Méthylbutène-1	0,25	0,91	0,00	26,14
Isopentane	8,66	42,05	0,60	
Pentène-1	0,87	2,11	0,14	
2-Méthylbutène-1	1,83	6,24	0,36	
n-Pentane	1,51	5,06	0,63	
2-Méthylbutadiène-1,3	0,0537	0,0057	0,0000	
Trans-pentène-2	2,58	9,32	0,98	18,29
Inconnu 1	0,03	0,06	0,02	
Cis-pentène-2	1,42	3,98	0,60	
2-Méthylbutène-2	3,93	11,56	1,87	
Trans-pipérylène	0,06	0,00	0,03	
Cis-pipérylène	0,03	0,01	0,01	
Cyclopentène	0,06	0,04	0,04	
Inconnus 2	7,50	5,29	13,06	
Plus lourds	69,71	1,11	81,65	
Total	100,00	100,00	100,00	4,00
Livres/h	295,0	53,0	238,1	
Température, °F		233	369	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	0,68	126 ppm
2MB1 + 2MB2	27,1	25,7
Isopentane	40,7	43,1
Pentènes	22,9	22,6
n-Pentane	7,1	7,3
% de 3-MB-1 du total des isoamylènes	4,23	3,17
% de pentène-1 du total des n-pentènes	17,8	11,2

EXEMPLE 6.-Charges de C₃.

On utilise les mêmes procédés que ceux décrits à l'exemple 4, cependant le catalyseur de l'expérience 1 est du G68C, un produit à 0,3% de palladium sur de l'alumine 3 à 6, de United Catalyst, Inc. On prépare 6,10 m (20 pieds) de garniture de catalyseur [28,317 dm³ (1,0 pied cubique) de matière catalytique] sous forme de structures de distillation comme décrit dans le brevet U.S. n° 5 266 546, qui sont des treillis tubulaires d'environ 5,08 cm (2") de long et 5,08 cm (2") de diamètre, ayant les extrémités fixées à 90° l'une par rapport à l'autre. La garniture de catalyseur est placée dans une colonne de 7,62 cm (3 pouces), avec 1,52 m (5 pieds) d'anneau Pall en acier à 1,59 cm (5/8") et 3,05 m (10 pieds) d'espace libre au-dessus et 0,91 m (3 pieds) de fil antibuée et 15,24 m (50 pieds) d'anneaux Pall en acier à 1,59 cm (5/8") en dessous. On utilise les mêmes structures et colonne dans l'expérience 2, mais le catalyseur est le G68H de United Catalyst, (0,3% de palladium et 0,3% d'argent sur alumine).

On réalise la distillation pour prélever une tête de C₅ hydrotraités et les composants plus lourds comme queue. Les charges, conditions et résultats pour chacune des trois expériences sont donnés aux tableaux XII et XIII.

TABEAU XII

Exemple 6, expérience 1.

213 heures de charge.

Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	6,4
Débit d'introduction, livre/h	90
Débit de H ₂ , scfh	34
Pression, psig	250
Distillat, livre/h	82
Débit interne de reflux	0,88
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Méthane	0,00	0,00	0,00	0,06
Ethylène	0,00	0,00	0,00	0,45
Ethane	0,05	0,03	0,00	
Propène	85,43	88,88	22,85	78,94
Propane	9,93	11,02	8,81	7,20
Méthylacétylène	1,99	0,0000	7,66	
Propadiène	0,81	0,0000	5,45	
Cyclopropane	0,05	0,04	0,34	
Isobutane	0,00	0,00	0,10	
Isobutène	0,01	0,00	0,27	
Butène-1	0,21	0,00	6,30	0,13
Butadiène	1,37	0,00	25,59	
n-Butane	0,00	0,00	2,56	
Vinylacétylène	0,00	0,00	0,22	
Trans-butène-2	0,01	0,00	2,34	
Cis-butène-2	0,01	0,00	1,12	
C ₅	0,04	0,00	0,75	0,04
C ₆	0,00	0,00	13,51	
Plus lourds	0,00	0,00	0,01	0,05
Total	100,00	100,0	100,00	
Livres/h	56,0	37,1	15	4,1
Température, °F		113	216	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	4,2	0 ppm
Propylène	85,4	85,8
Propane	9,9	10,8
C ₆	0,06	0,65

TABLEAU XIII

Exemple 6, expérience 2.152 heures de charge.Conditions.

Pression partielle en hydrogène, psia	5,2
Débit d'introduction, livre/h	90
Débit de H ₂ , scfh	34
Pression, psig	250
Distillat, livre/h	84
Débit interne de reflux	1,27
Mode	LPC

Résultats.

Analyse	Charge, % en poids	Tête, % en poids	Queue, % en poids	Ventilation, % en poids
Méthane	0,00	0,00	0,00	0,01
Ethylène	0,00	0,00	0,00	0,54
Ethane	0,05	0,03	0,00	
Propène	85,43	88,94	22,17	74,14
Propane	9,93	10,12	10,13	6,47
Méthylacétylène	1,99	0,0000	8,70	
Propadiène	0,81	0,0000	5,90	
Cyclopropane	0,05	0,03	0,43	
Isobutane	0,00	0,00	0,39	
Isobutène	0,01	0,00	0,34	
Butène-1	0,21	0,00	6,08	0,13
Butadiène	1,37	0,00	30,57	
n-Butane	0,00	0,00	3,02	
Vinylacétylène	0,00	0,00	0,25	
Trans-butène-2	0,01	0,00	0,70	
Cis-butène-2	0,01	0,00	0,22	
C ₅	0,04	0,00	0,83	0,04
C ₆	0,00	0,00	8,76	
Plus lourds	0,05	0,02	1,52	
Total	100,00	100,0	100,00	
Livres/h	90,0	83,9	3,5	2,8
Température, °F		113	171	

Transformation des composants.

Composant	Charge, % en poids	Produit, % en poids
Diènes	4,2	0 ppm
Propylène	85,4	86,1
Propane	9,9	10,0
C ₆	0,06	0,42

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé pour l'isomérisation d'oléfines caractérisé en ce qu'il comprend l'introduction d'une charge
5 hydrocarbonée (1, 301) contenant les oléfines ainsi qu'une charge d'hydrogène (2, 302), à une pression partielle en hydrogène de mise en oeuvre dans l'intervalle d'au moins environ 689,48 Pa absolus (0,1 psia) à moins de 482 636 Pa absolus (70 psia), dans un réacteur à colonne de
10 distillation (10) contenant un catalyseur d'hydrogénation qui est un composant d'une structure de distillation (12, 312) et isomérisation d'une partie des oléfines isomérisables.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la charge hydrocarbonée (1, 301) comprend des composés aliphatiques ayant de 4 à 9 atomes de carbone.

3.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'hydrocarbure
20 a un WHSV dans l'intervalle de 0,1 à 35.

4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression supérieure se situe dans l'intervalle de 0 à 2413,180 kPa manométriques (0 à 350 psig).

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle en hydrogène est inférieure à 344 740 Pa absolus (50 psia).

6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la pression partielle en hydrogène est inférieure à 68 948 Pa absolus (10 psia).

7.- Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la pression partielle en hydrogène est inférieure à 48 263,6 Pa absolus (7 psia).

8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation comprend un métal ou un composé
35

métallique du groupe VIII comme composant catalytique principal.

9.- Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur comprend du palladium.

5 10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression supérieure se situe dans l'intervalle de 344 740 à 1 034 220 kPa manométriques (50 à 150 psig).

10 11.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge d'hydrocarbure (1, 301) comprend un naphta léger.

12.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le naphta léger comprend le 3-méthylbutène-1.

15 13.- Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'une partie du 3-méthylbutène-1 est isomérisée en 2-méthylbutène-2 et en 2-méthylbutène-1.

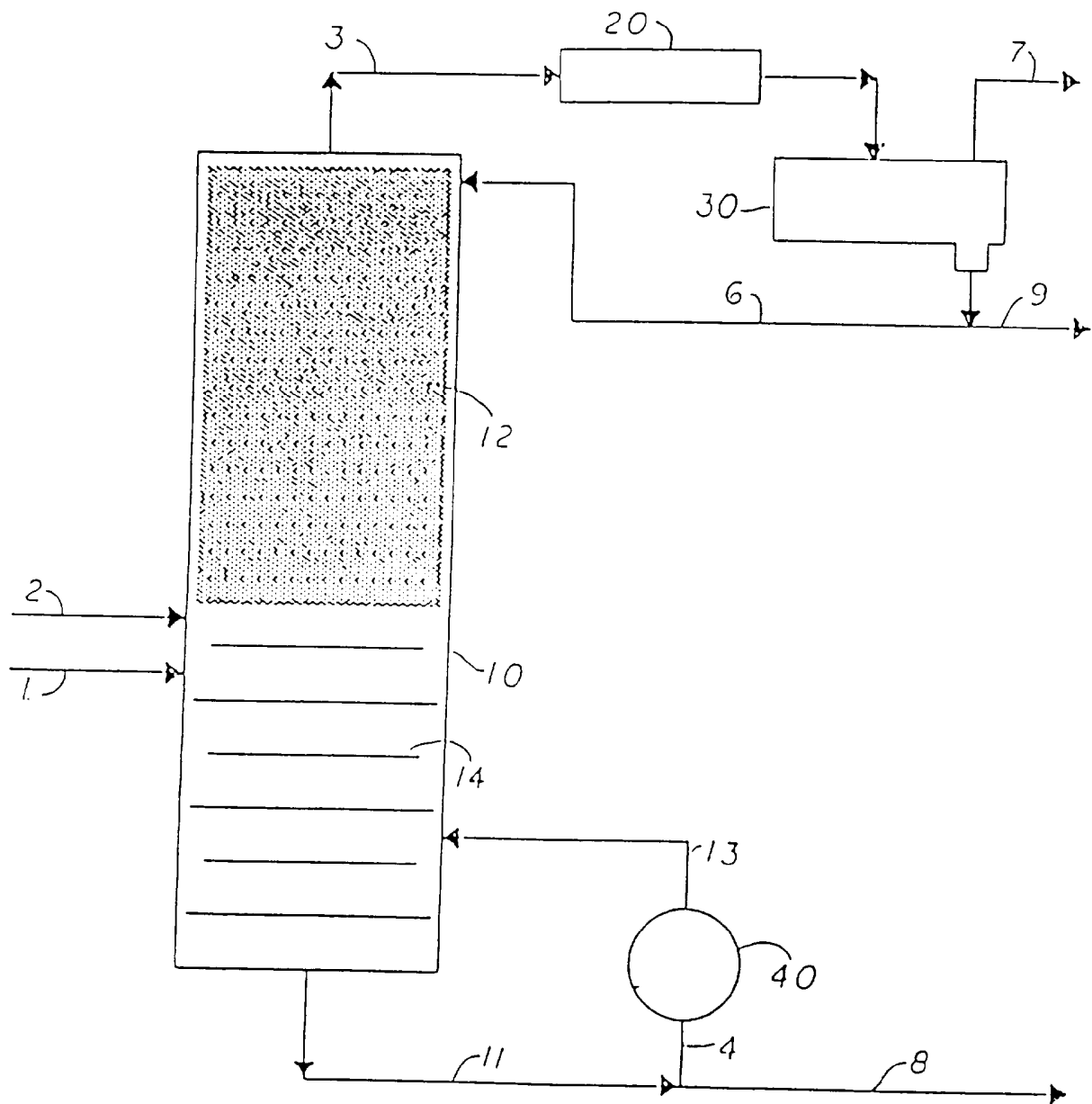


FIG. 1

79

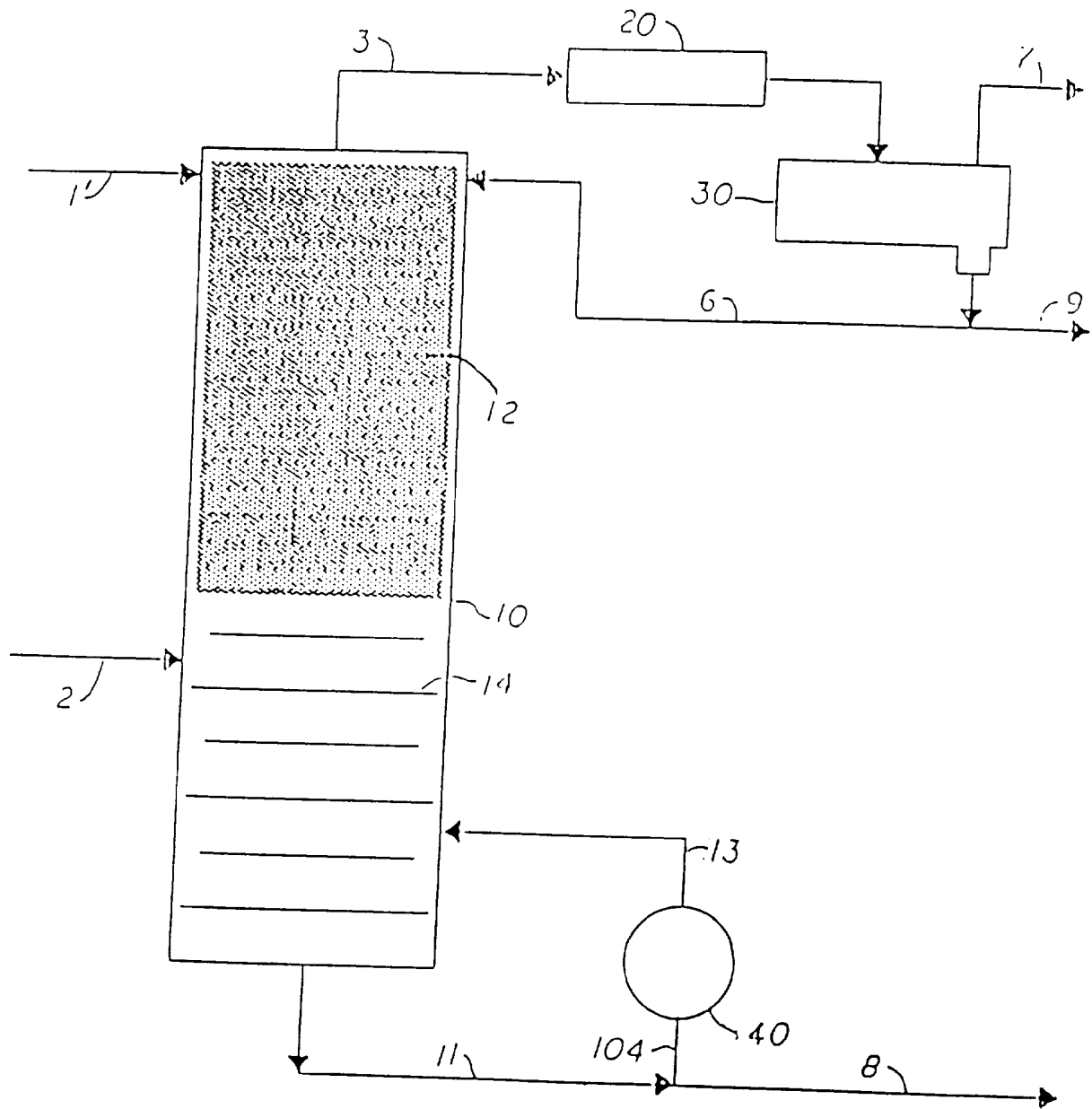


FIG. 2

80

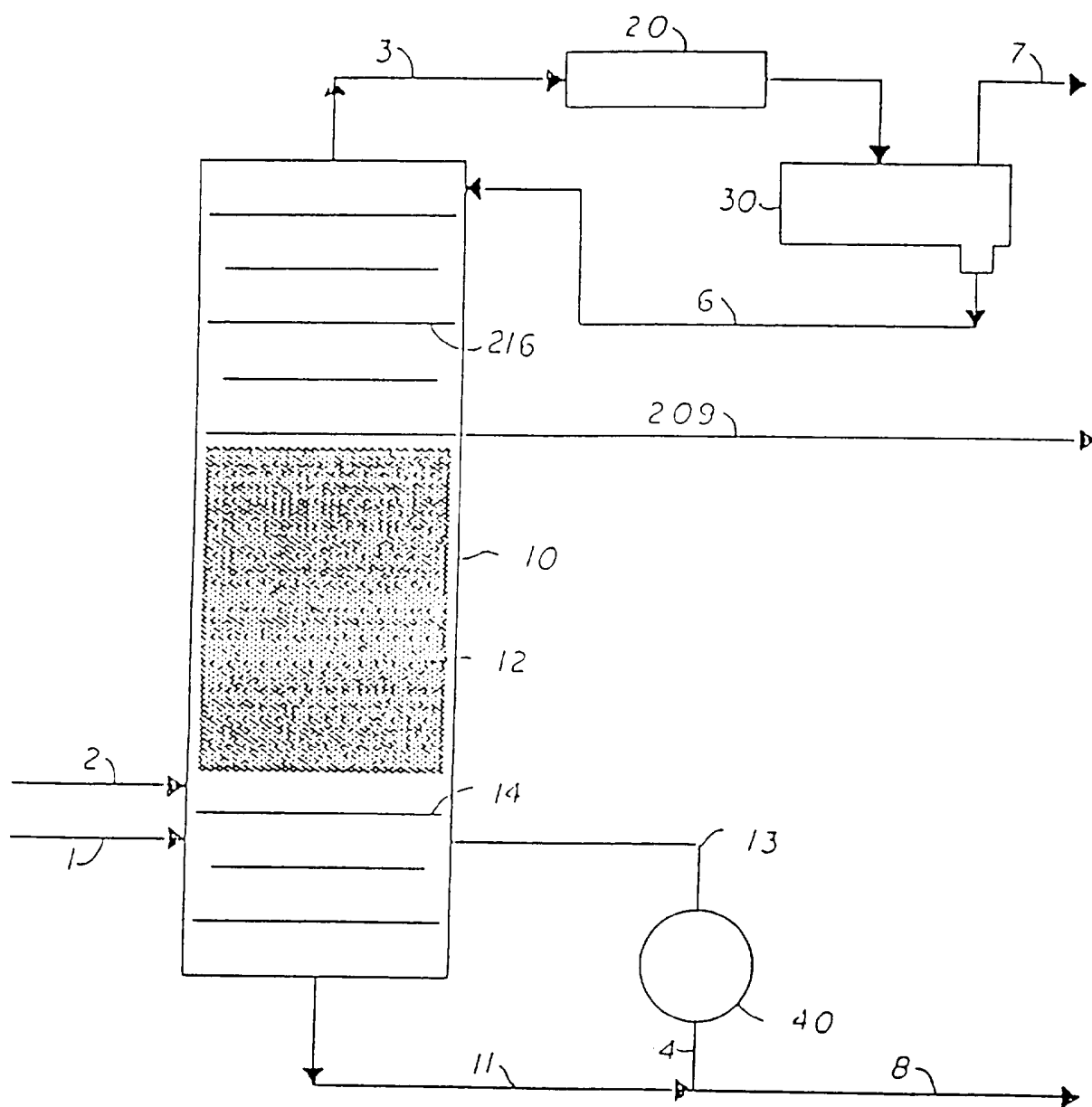


FIG. 3

81

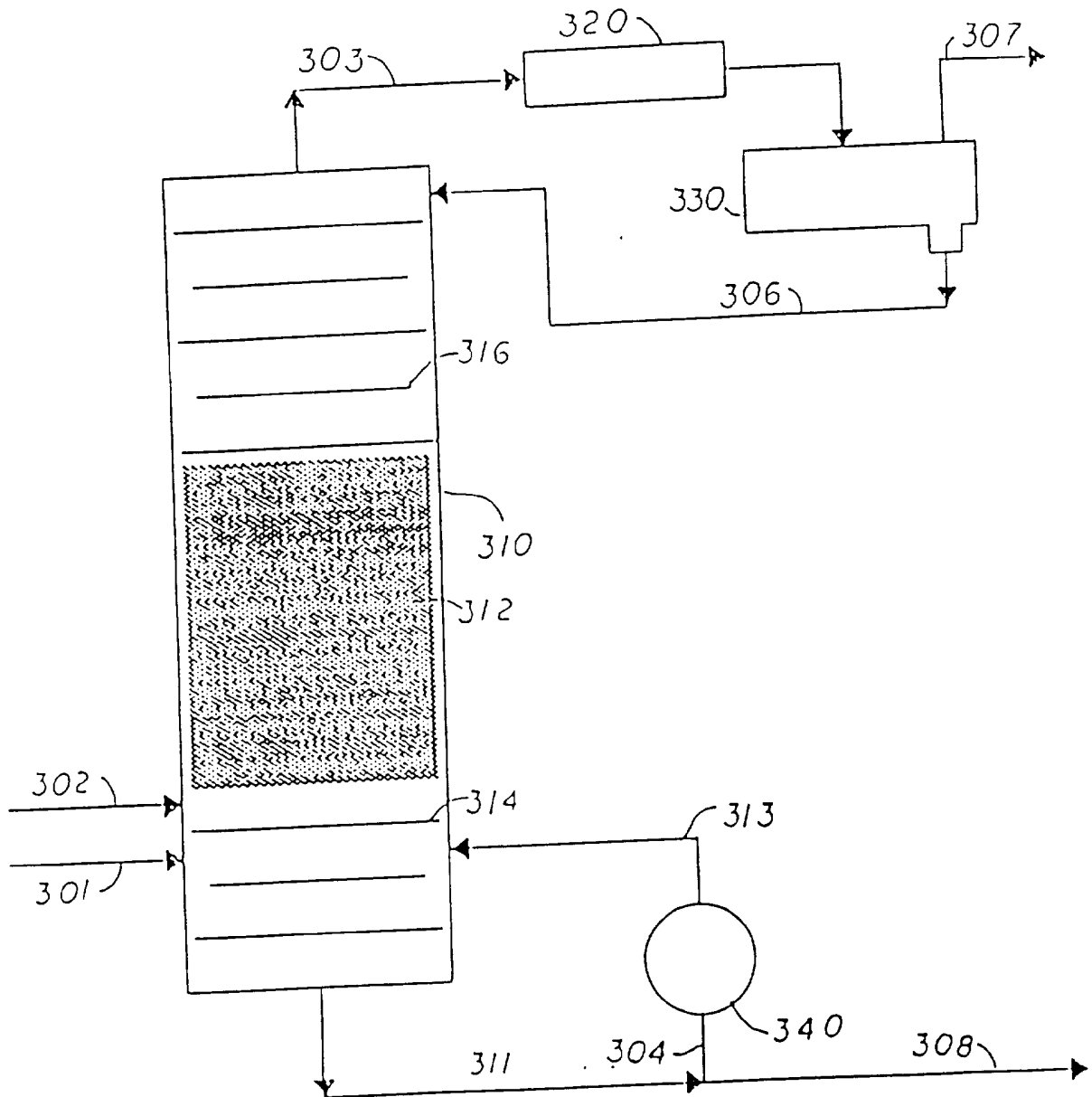


FIG. 4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

B0 5614
BE 9500500

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,Y	US-A-5 087 780 (CHEMICAL RESEARCH & LICENTING COMPANY) * le document en entier * ---	1-13	C10G45/62
Y	GB-A-2 032 454 (CHEVRON RESEARCH COMPANY) * revendications 1-13 * ---	1-13	
D,A	WO-A-94 04477 (CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY) * le document en entier * -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 Janvier 1997		Michiels, P	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**B0 5614
BE 9500500**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

28-01-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5087780	11-02-92	AUCUN	

GB-A-2032454	08-05-80	US-A- 4241231	23-12-80
		CA-A- 1122137	20-04-82
		DE-A- 2939260	10-04-80
		JP-A- 55050086	11-04-80
		NL-A- 7907290	08-04-80

WO-A-9404477	03-03-94	AU-A- 5088293	15-03-94
