(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 802 921**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **99 16507**

(51) Int Cl^7 : **C 07 C 11/09,** C 07 C 11/06, 7/163, 5/25, 6/04

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 24.12.99.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 29.06.01 Bulletin 01/26.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

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

(71) **Demandeur(s) :** *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** COMMEREUC DOMINIQUE, DIDILLON BLAISE, BOURBIGOU HELENE ep. OLIVIER et SAUSSINE LUCIEN.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :**

(54) PRODUCTION D'ISOBUTENE DE HAUTE PURETE ET DE PROPYLENE A PARTIR DE COUPES D'HYDROCARBURES A QUATRE ATOMES DE CARBONE.

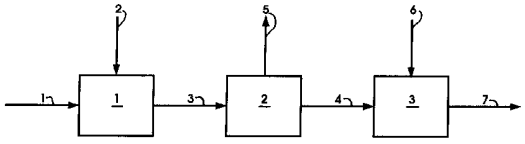
(57) On décrit un procédé de production, à partir d'une coupe C_4 oléfinique, d'une part, d'isobutène de haute pureté, et d'autre part, de propylène par métathèse. Le procédé comprend trois étapes successives:

1) l'hydrogénation sélective du butadiène avec isomérisation du butène-1 en butène-2, jusqu'à l'équilibre thermodynamique;

2) la séparation de l'isobutène en tête d'une colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes, laissant une coupe butène-2 en pied, et

3) la métathèse de la coupe butène-2 avec l'éthylène.

L'avantage de ce procédé est de produire de façon très sélective de l'isobutène de haute pureté et du propylène de qualité polymérisation.



FR 2 802 921 - A1

2802921

L'invention concerne un procédé de production d'isobutène de haute pureté et de propylène à partir d'une coupe C_4.

Le vapocraquage de charges constituées par des coupes paraffiniques légères fournit l'éthylène et le propylène nécessaires à la pétrochimie. Il fournit également un certain nombre d'autres produits plus lourds, et en particulier une coupe d'hydrocarbures en C_4 qui contient principalement du butadiène-1,3, de l'isobutène, des n-butènes et des butanes, accompagnés de traces d'hydrocarbures acétyléniques.

Le craquage catalytique de charges d'hydrocarbures lourds fournit, à côté des fractions essence et gazole qui sont les produits principaux, des produits plus légers, parmi lesquels une coupe d'hydrocarbures en C_4 qui contient principalement de l'isobutane, de l'isobutène, des n-butènes et des butanes, accompagnés de faibles quantités de butadiène-1,3 et d'hydrocarbures acétyléniques.

Jusqu'à récemment, seuls le butadiène-1,3 et l'isobutène trouvaient un usage dans l'industrie des polymères, en particulier dans l'industrie des pneumatiques. L'augmentation de la longévité des pneumatiques et une relative stagnation de la demande font qu'il existe maintenant des surplus de butadiène qui ne sont pas, ou mal, utilisés. Au contraire, il y a un regain d'intérêt pour l'isobutène qui peut être utilisé par exemple comme monomère dans la synthèse de polyisobutène.

La présente invention propose un procédé de traitement d'une coupe d'hydrocarbures en C_4 contenant principalement de l'isobutène, des n-butènes, des butanes, et du butadiène-1,3 en quantité variable, qui inclut la séparation de l'isobutène au moyen d'une distillation catalytique dans laquelle le butène-1 qu'il est impossible de séparer de l'isobutène est isomérisé en butènes-2, et qui permet de transformer le butadiène-1,3 et les n-butènes en propylène utilisable par exemple pour la polymérisation.

Les proportions relatives d'éthylène et de propylène produits dans une opération de vapocraquage peuvent être modulées dans une certaine mesure en changeant la nature de la charge et en modifiant les conditions opératoires (la sévérité) du craquage. Cependant, le mode de fonctionnement orienté vers une proportion plus grande de propylène entraîne inévitablement une baisse du rendement en éthylène et une production plus importante de coupe C_4 et de fraction essence.

Un autre objet de la présente invention est d'augmenter la production de propylène tout en maintenant un haut rendement en éthylène grâce au traitement de la coupe d'hydrocarbures en C_4 et donc sans que l'on soit obligé de baisser la sévérité du vapocraqueur.

Le procédé objet de l'invention est plus précisément un procédé de conversion d'une coupe C_4 oléfinique en isobutène de haute pureté et en propylène, ladite coupe contenant notamment des dioléfines (principalement du butadiène-1,3), du butène-1, des butènes-2, de l'isobutène, des butanes et des impuretés acétyléniques, ledit procédé comportant les étapes suivantes, se déroulant successivement :

1) l'hydrogénation sélective des dioléfines et des impuretés acétyléniques avec isomérisation du butène-1 en butènes-2 menée en présence d'un catalyseur de façon à obtenir un effluent contenant des n-butènes dont le ratio correspond à l'équilibre thermodynamique et de l'isobutène, et ne contenant pratiquement pas de dioléfines ni de composés acétyléniques ;
2) la séparation dans une colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes d'une coupe de tête contenant essentiellement l'isobutène de départ exempt de butène-1, et d'une coupe de pied contenant essentiellement les butènes-2 et le butane ; et
3) la métathèse de la coupe butènes-2 issue de l'étape 2 avec de l'éthylène, de façon à obtenir un effluent contenant du propylène, la métathèse étant en général suivie d'une séparation du propylène.

On décrira ci-après plus en détail les conditions particulières des différentes étapes du procédé selon l'invention réalisé à partir d'une coupe d'hydrocarbures en C_4 qui contient principalement de l'isobutène, des n-butènes, des butanes, ainsi que du butadiène en quantité variable, ladite coupe C_4 étant soumise à ces étapes pour produire de l'isobutène et du propylène.

L'objet principal de la première étape est de transformer le butadiène et le butène-1 en butènes-2. En effet, les butènes-2 sont la source du propylène produit dans la dernière étape de métathèse en présence d'éthylène. Il est donc souhaitable d'accroître le plus possible le rendement en butènes-2, c'est-à-dire de se rapprocher autant que possible de la proportion autorisée par la thermodynamique. Le deuxième objet de cette étape est d'éliminer les traces d'hydrocarbures acétyléniques toujours présentes dans ces coupes et qui sont des poisons ou des polluants pour les étapes ultérieures.

Dans cette première étape, on réalise donc simultanément les réactions suivantes, en présence d'hydrogène:

- l'hydrogénation sélective du butadiène en un mélange de n-butènes à l'équilibre thermodynamique,
- l'isomérisation du butène-1 en butènes-2, de manière à obtenir une répartition proche de l'équilibre thermodynamique des n-butènes, et
- l'hydrogénation sélective des traces d'hydrocarbures acétyléniques en butènes.

Ces réactions peuvent être réalisées au moyen de divers catalyseurs spécifiques comprenant un ou plusieurs métaux, par exemple du groupe 10 de la classification périodique (Ni, Pd ou Pt), déposés sur un support. On met en œuvre de préférence un catalyseur qui comprend au moins un composé de palladium fixé sur un support minéral réfractaire, par exemple sur une alumine. La teneur en palladium sur le support peut être de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,05 à 1 % en poids. Divers modes de pré-traitement connus de l'homme du métier peuvent éventuellement être appliqués à ces catalyseurs pour en améliorer la sélectivité dans l'hydrogénation du butadiène en butènes aux dépens de l'hydrogénation totale en butane, qu'il faut éviter, et pour favoriser l'hydro-isomérisation des n-butènes (du butène-1 en butènes-2). De préférence, le catalyseur contient de 0,05 à 10 % en poids de soufre. De façon avantageuse, on utilise un catalyseur constitué par du palladium déposé sur de l'alumine, et du soufre.

Le catalyseur peut avantageusement être mis en œuvre selon le procédé décrit dans le brevet FR-B-2 708 596, c'est-à-dire que le catalyseur a été traité, avant son chargement dans le réacteur d'hydrogénation, par au moins un composé soufré dilué dans un solvant, puis le catalyseur obtenu, contenant de 0,05 à 10 % en poids de soufre, est chargé dans le réacteur et activé sous atmosphère neutre ou réductrice à une température de 20 à 300 °C, une pression de 0,1 à 5 MPa et une VVH de 50 à 600 h^{-1}, et la charge est mise au contact dudit catalyseur activé.

La mise en œuvre du catalyseur, de préférence au palladium, n'est pas critique, mais on préfère généralement utiliser au moins un réacteur à flux descendant à travers un lit fixe de catalyseur. Lorsque la proportion de butadiène dans la coupe est importante, ce qui est le cas par exemple d'une coupe de vapocraquage lorsqu'on ne souhaite pas en extraire le butadiène pour des

usages spécifiques, il peut être avantageux d'effectuer la transformation dans deux réacteurs en série afin de mieux contrôler la sélectivité de l'hydrogénation. Le second réacteur peut être à flux ascendant et avoir un rôle de finition.

La quantité d'hydrogène nécessaire à l'ensemble des réactions réalisées dans cette étape est ajustée en fonction de la composition de la coupe pour avoir avantageusement seulement un léger excès d'hydrogène par rapport à la stœchiométrie.

Les conditions opératoires sont choisies de telle façon que les réactifs et les produits soient en phase liquide. Il peut cependant être avantageux de choisir un mode de fonctionnement tel que les produits soient partiellement vaporisés à la sortie du réacteur, ce qui facilite le contrôle thermique de la réaction. La température peut varier de 20 à 200 °C, de préférence de 50 à 150 °C ou mieux de 60 à 100 °C. La pression peut être ajustée à une valeur de 0,1 à 5 MPa, de préférence de 0,5 à 4 MPa et avantageusement de 0,5 à 3 MPa, de telle façon que les réactifs, au moins en partie, soient en phase liquide. La vitesse spatiale peut être de 0,5 à 20 h^{-1} et de préférence de 1 à 10 h^{-1}, avec un rapport molaire H_2 / dioléfines de 0,5 à 5 et de préférence de 1 à 3.

Le ou les réacteurs utilisés pour mettre en œuvre l'étape 1 d'hydrogénation sélective et d'isomérisation peuvent avantageusement être suivis d'une colonne de stabilisation, qui élimine les traces d'hydrocarbures gazeux éventuellement présents dans l'hydrogène de charge.

L'objet de la deuxième étape est de séparer, dans une colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes (c'est-à-dire du butène-1 restant après l'étape 1 en butènes-2), la coupe C_4 issue de l'étape 1, pour obtenir d'une part et tête une fraction contenant essentiellement de l'isobutène, d'autre part en pied une fraction contenant une faible quantité de butène-1, les butènes-2 et le n-butane. L'isobutène ainsi concentré peut être destiné à des usages variés. La fraction butènes-2 est dirigée vers l'étape de métathèse.

La colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes comporte, intérieurement ou extérieurement, une ou plusieurs charges d'un catalyseur du même type que celui mis en œuvre dans l'étape 1. La colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes employée dans le procédé selon l'invention peut être de n'importe quel type. Dans une disposition préférée, au moins une zone contenant le catalyseur est aménagée. La disposition mécanique du catalyseur

dans la ou les zones catalytiques doit être telle qu'elle gêne le moins possible les flux de vapeur et de liquide entre les deux zones de séparation qui l'encadrent. Le catalyseur peut par exemple être disposé en couche mince sur des plateaux perforés ou sur des grilles, ou dans des sachets suspendus ou posés sur des supports assurant sa tenue mécanique, ou de toute autre façon connue de l'homme de l'art. D'autre part, le catalyseur peut être disposé dans la colonne de manière à n'être traversé que par un flux ascendant de phase liquide. Il peut également être disposé sous forme de garnissage catalytique, suivant les différents modes de mise en œuvre connus. Les zones de séparation qui encadrent les zones catalytiques peuvent comporter des plateaux ou du garnissage. Une des mises en œuvre de la colonne peut par exemple correspondre au brevet FR-B-2 755 130, au nom de la demanderesse.

La fraction butènes-2 issue de l'étape 2 peut être envoyée directement dans la troisième étape du procédé. Dans cette dernière étape, les butènes-2 sont mis en réaction avec de l'éthylène, pour donner du propylène par métathèse. En raison de la faible quantité de butène-1 et d'isobutène dans la charge, la formation de sous-produits est très limitée.

La réaction de métathèse de l'éthylène avec les butènes-2 dans l'étape 3 peut être catalysée par des oxydes métalliques variés déposés sur des supports. On utilise de préférence un catalyseur comportant au moins un oxyde de rhénium déposé sur un support composé par un oxyde réfractaire contenant au moins de l'alumine, qui présente un caractère acide, comme par exemple l'alumine elle-même, les silices-alumines ou les zéolithes.

On peut citer à titre d'exemples préférés les catalyseurs comportant de l'heptoxyde de rhénium déposé sur une alumine gamma analogue à celle utilisée dans les catalyseurs de reforming, comme décrits dans le brevet US-A-4 795 734. La teneur en rhénium (exprimée en rhénium métallique) peut être de 0,01 et 20 %, de préférence de 1 à 15 % en poids. Les catalyseurs sont soumis par exemple à une activation thermique finale à une température de 400 à 1000 °C pendant une durée de 10 minutes à 5 heures sous une atmosphère non-réductrice.

Les catalyseurs comportant de l'heptoxyde de rhénium déposé sur une alumine peuvent aussi être modifiés par l'adjonction d'un oxyde d'un autre métal. De tels catalyseurs modifiés comprennent par exemple du rhénium à l'état d'oxyde, de 0,01 à 20 % en poids exprimé en rhénium métallique, déposé sur un

support contenant au moins 75 % en poids d'alumine et de 0,01 à 30 % en poids d'au moins un oxyde d'un métal choisi dans le groupe formé par le niobium et le tantale, tel que décrit dans le brevet FR-B-2 709 125.

La réaction de métathèse est effectuée de préférence en phase liquide, en l'absence d'oxygène, de composés oxygénés et d'humidité, et à une température de 0 à 200 °C, de préférence de 20 à 150 °C, sous une pression au moins égale à la tension de vapeur du mélange réactionnel à la température de réaction.

Le catalyseur peut être mis en œuvre en lit fixe. Cependant, comme il doit être fréquemment régénéré, il est en général nécessaire de disposer d'au moins deux réacteurs en parallèle, l'un étant en fonctionnement pendant que l'autre est en régénération. On utilise de préférence un système de lit catalytique mobile comme il est décrit dans le brevet français FR-B-2 608 595. Le catalyseur est soutiré à intervalles de temps réguliers en bas du réacteur et transféré vers un système de régénération en continu, d'où il est renvoyé en haut du réacteur.

Compte tenu des limitations imposées par la thermodynamique, l'éthylène non converti est fractionné dans une première colonne de distillation et recyclé au réacteur de métathèse. Une deuxième colonne de distillation sépare le propylène et les hydrocarbures en C_4 non convertis qui peuvent être recyclés au réacteur de métathèse. Le schéma de fractionnement est donc plus simple que si une grande quantité de butène-1 avait été présente dans la charge, car il se serait alors formé davantage de pentènes et d'hexènes, qu'il aurait fallu éliminer avant de recycler les butènes.

Lorsque le procédé est appliqué à une coupe C_4 de vapocraquage, il peut être avantageux d'intégrer l'unité de métathèse avec le craqueur, de manière à bénéficier du train de fractionnement de celui-ci. On utilise alors dans l'étape de métathèse de l'éthylène provenant de l'opération de vapocraquage.

La succession des traitements retenue dans le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. Les composés les plus réactifs de la coupe, en particulier le butadiène-1,3, présent en quantité variable, ainsi que les traces d'hydrocarbures acétyléniques sont transformés dès la première étape, et ne seront donc pas la cause de réactions parasites dans les étapes suivantes. Par ailleurs l'hydrogénation sélective des dioléfines (butadiène-1,3 et -1,2) en butènes et l'hydro-isomérisation du butène-1 couplée à la séparation dans une colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes permet d'augmenter considérable-

ment la concentration en butènes-2 dans la coupe tout en réduisant à des valeurs faibles la concentration en butène-1, ce qui favorise d'autant un rendement élevé en propylène dans l'étape de métathèse.

En effet, le butène-1 réagit en métathèse avec les butènes-2 pour donner du propylène et des pentènes, et il réagit sur lui-même pour donner des hexènes. Pentènes et hexènes sont des sous-produits de faible valeur dont il faut se débarrasser de manière coûteuse. Le procédé permet donc une augmentation appréciable du rendement en propylène, et facilite le recyclage des butènes-2 au réacteur de métathèse, puisqu'il y a peu de pentènes et d'hexènes à éliminer.

L'invention concerne également une installation (illustrée figure 1) utilisée pour mettre en œuvre le procédé décrit ci-dessus.

Elle comporte successivement :

1) une zone 1 d'hydrogénation sélective avec isomérisation du butène-1 en butènes-2, ladite zone comportant au moins un moyen 1 pour l'introduction de la coupe à convertir, au moins un moyen 3 pour la sortie de l'effluent et au moins un moyen 2 pour l'introduction de l'hydrogène, ladite zone comportant également au moins un lit de catalyseur qui comprend de préférence au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le palladium et le platine, déposé sur un support ;
2) une zone 2 de séparation, dans une colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes (le butène-1 restant après l'étape 1 en butènes-2), comportant au moins un moyen 3 pour l'introduction de l'effluent issu de la zone 1, au moins un moyen 5 pour la sortie de l'isobutène, au moins un moyen 4 pour la sortie des butènes-2 et du n-butane ; et
3) une zone 3 de métathèse contenant au moins un catalyseur de préférence à base d'oxyde de rhénium déposé sur un support, et comprenant au moins un moyen 4 d'introduction de l'effluent issu de la zone 2, au moins un moyen 6 d'introduction de l'éthylène et au moins un moyen 7 pour la sortie du propylène.

De façon particulièrement intéressante, la coupe C_4 provient d'une zone de vapocraquage en amont, le moyen d'introduction de la coupe à convertir dans la zone 1 étant relié à ladite zone de vapocraquage, et le moyen d'introduction de l'éthylène dans la zone 4 étant relié à ladite zone de vapocraquage.

L'exemple suivant illustre l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE

Une coupe C_4 en sortie de vapocraqueur présente la composition indiquée dans le tableau 1 (flux 1). Dans ce tableau, les abréeviations ont la signification suivante : MAPD = méthyl-acétylène + propadiène,
BBV = butadiène-1,2 + butyne-1 + vinyl-acétylène.

La coupe C_4 à traiter est d'abord soumise à un traitement d'hydrogénation et d'hydroisomérisation. Elle est introduite en continu, avec le débit massique indiqué dans le tableau 1, et sous une pression de 2 MPa, dans un premier réacteur comprenant un lit fixe de 2,6 T d'un catalyseur constitué par du palladium sur alumine, sulfuré au préalable. De l'hydrogène (mélangé à du méthane) est également injecté dans ce réacteur, comme indiqué dans le tableau 1 (flux 2). Afin de limiter l'augmentation de température dans le lit catalytique, la charge est mélangée avec l'effluent du réacteur dans un ratio 1 pour 20 avant traitement. L'effluent de ce premier réacteur est ensuite traité dans un réacteur de finition chargé avec 2,5 T du même catalyseur. A la sortie (tableau 1, flux 3), la coupe est débarrassée des composés acétyléniques, et le butadiène a été transformé essentiellement en butènes, qui sont en majorité des butènes-2, le butène-1 ayant été isomérisé. La coupe est alors traitée dans une colonne de stabilisation, où l'hydrogène résiduel et le méthane sont séparés. Après ce traitement, la coupe a la composition du flux 4 (tableau 1).

Dans la deuxième étape, la coupe C_4 hydro-isomérisée est soumise à un fractionnement dans une colonne intégrant l'hydro-isomérisation des n-butènes (du butène-1 restant aprèsl'étape 1 en butènes-2) Cette colonne comporte 130 plateaux, est alimentée au plateau 90, et est équipée de trois réacteurs accolés chargés avec le même catalyseur que celui utilisé dans la première étape, et dont l'entrée et la sortie sont reliées directement à la colonne, respectivement au niveau des plateaux 10-11, 25-26 et 39-40. Le taux de reflux et les températures sont ajustés pour obtenir en tête un flux d'isobutène quasiment pur.

Dans la troisième étape, la fraction de pied de distillation qui contient principalement du butène-2 est mise en réaction avec de l'éthylène (composition globale : flux 7 du tableau 1) sur un catalyseur de métathèse, constitué par de l'oxyde de rhénium sur alumine gamma (8 % en poids en rhénium métal), préparé selon les enseignements du brevet US-A-4 795 734. La coupe C_4 est mélangée à

l'entrée du réacteur de métathèse avec de l'éthylène d'appoint, ainsi qu'avec des flux de recyclage d'éthylène et de butènes. Ce réacteur fonctionne en lit mobile, comme décrit dans le brevet FR-B-2 608 595, à une température de 35 °C et sous une pression de 3,5 MPa, et il est couplé avec un régénérateur fonctionnant à 550 °C sous pression atmosphérique. Le catalyseur est soutiré à intervalles de temps réguliers en bas du réacteur et transféré vers le régénérateur, d'où il est renvoyé en haut du réacteur, les transferts se faisant à travers des sas tampons. En sortie de réacteur, l'éthylène non converti est fractionné dans une première colonne de distillation et recyclé. Une deuxième colonne de distillation sépare le propylène et les hydrocarbures en C_4 non convertis qui sont également recyclés. La composition de l'effluent de métathèse est indiquée dans le tableau 1, flux 8.

Le bilan global de la transformation s'établit donc comme suit. Pour 100 parties en poids (pp) de coupe C_4 sortie du vapocraqueur, on consomme 1,6 pp d'hydrogène et 28 pp d'éthylène, et on produit 27 pp d'isobutène haute pureté et 83 pp de propylène « qualité polymérisation ».

TABLEAU 1

N° de flux (figure 1) Composition (kg/h)	1 Charge C4	2 Charge Hydro-Isomérisation	3 Sortie Hydro-Isomérisation	4 C4 Sortie Stabilisation	5 Tête colonne catalytique Isobutène	6 Pied colonne catalytique Isobutène	7 Entrée Métathèse	8 Sortie Métathèse
(C3 + C3=)	10	10	41					
MAPD	31	31						
Isobutane	446	446	449	434	434			
n-Butane	545	545	988	981		981	981	981
Isobutène	5741	5741	5738	5667	5575	92	92	57
Butène-1	3407	3407	1003	951		40	40	30
Butènes-2	2250	2250	12737	12686		12777	12777	1270
Butadiène-1,3	8095	8095						
BBV	104	104						
Hydrogène		343	16					
Méthane		197	197					
Ethylène							5753	58
Propylène								17162
Pentènes +								85
Total	20629	21169	21169	20719	6009	13890	19643	19643

2802921

REVENDICATIONS

1- Procédé de conversion d'une coupe C_4 oléfinique en isobutène de haute pureté et en propylène, ladite coupe contenant notamment des dioléfines, du butène-1, des butènes-2, de l'isobutène et des impuretés acétyléniques, ledit procédé comportant les étapes suivantes, se déroulant successivement :

1) l'hydrogénation sélective des dioléfines et des impuretés acétyléniques avec isomérisation du butène-1 en butènes-2 en présence d'un catalyseur, de façon à obtenir un effluent contenant des n-butènes dont le ratio correspond à l'équilibre thermodynamique et de l'isobutène, et ne contenant pratiquement pas de dioléfines ni de composés acétyléniques ;
2) la séparation, dans une colonne intégrant l'hydro-isomérisation du butène-1 restant en butènes-2, d'une coupe de tête contenant essentiellement l'isobutène de départ exempt de butène-1, et d'une coupe de pied contenant essentiellement les butènes-2 et le butane ; et
3) la métathèse de la coupe butènes-2 issue de l'étape précédente avec de l'éthylène, en présence d'un catalyseur, de façon à obtenir un effluent contenant du propylène, la métathèse étant suivie d'une séparation du propylène.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape 1 est effectuée par passage de ladite coupe en phase liquide sur un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le palladium et le platine, déposé sur un support, à une température de 20 à 200 °C, une pression de 0,1 à 5 MPa, une vitesse spatiale de 0,5 à 10 h^{-1}, avec un rapport molaire H_2 / dioléfines de 0,5 à 5.

3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur de l'étape 1 contient de 0,05 à 10 % en poids de soufre.

4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur de l'étape 1 a été traité, avant son chargement dans le réacteur d'hydrogénation, par au moins un composé soufré dilué dans un solvant, et que le catalyseur obtenu, contenant de 0,05 à 10 % en poids de soufre est chargé dans le réacteur et activé sous atmosphère neutre ou réductrice à une

température de 20 à 300 °C, une pression de 0,1 à 5 MPa et une VVH de 50 à 600 h^{-1}, et que la charge est mise au contact dudit catalyseur activé.

5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur de l'étape 1 est constitué par du palladium déposé sur de l'alumine, et du soufre.

6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la colonne intégrant l'hydro-isomérisation du butène-1 restant en butènes-2 comporte, intérieurement ou extérieurement, une ou plusieurs charges d'un catalyseur tel que celui mis en œuvre dans l'étape 1.

7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la métathèse est réalisée dans l'étape 3 en présence d'un catalyseur comportant au moins un oxyde de rhénium déposé sur un support, à une température de 0 à 100 °C et à une pression au moins égale à la tension de vapeur du mélange réactionnel à la température de réaction,

8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit catalyseur contient de l'oxyde de rhénium à raison de 0,01 à 20 % en poids exprimé en rhénium métallique, déposé sur un support contenant au moins 75 % en poids d'alumine et de 0,01 à 30 % en poids d'au moins un oxyde d'un métal choisi dans le groupe formé par le niobium et le tantale.

9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la métathèse est effectuée avec un catalyseur en lit mobile.

10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la coupe C_4 à traiter est une coupe de vapocraquage, et l'éthylène utilisé dans l'étape de métathèse provient de l'opération de vapocraquage.

11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la coupe de pied de l'étape 2 contient au plus 1 % en poids d'isobutène et au plus 1 % en poids de butène-1.

12- Installation pour la conversion d'une coupe C_4 oléfinique en isobutène et en propylène, caractérisée en ce qu'elle comporte successivement :

1) une zone 1 d'hydrogénation sélective avec isomérisation du butène-1 en butène-2, ladite zone comportant au moins un moyen 1 pour l'intro-

duction de la coupe à convertir, au moins un moyen 3 pour la sortie de l'effluent et au moins un moyen 2 pour l'introduction de l'hydrogène, ladite zone comportant également au moins un lit de catalyseur ;

2) une zone 2 de séparation, comportant au moins un moyen 3 pour l'introduction de l'effluent issu de la zone 1, au moins un moyen 5 pour la sortie de l'isobutène et du butène-1, au moins un moyen 4 pour la sortie du butène-2 et du n-butane ; et

3) une zone 3 de métathèse contenant au moins un lit de catalyseur et comprenant au moins un moyen 4 d'introduction de l'effluent issu de la zone 2, au moins un moyen 6 d'introduction de l'éthylène et au moins un moyen 7 pour la sortie du propylène.

13- Installation selon la revendication 12, caractérisée en ce que la zone de métathèse contient un lit mobile de catalyseur.

14- Installation selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisée en ce que le moyen d'introduction de la coupe C_4 à convertir est relié à une zone de vapocraquage, et en ce que le moyen d'introduction de l'éthylène dans la zone de métathèse est relié à la zone de vapocraquage.

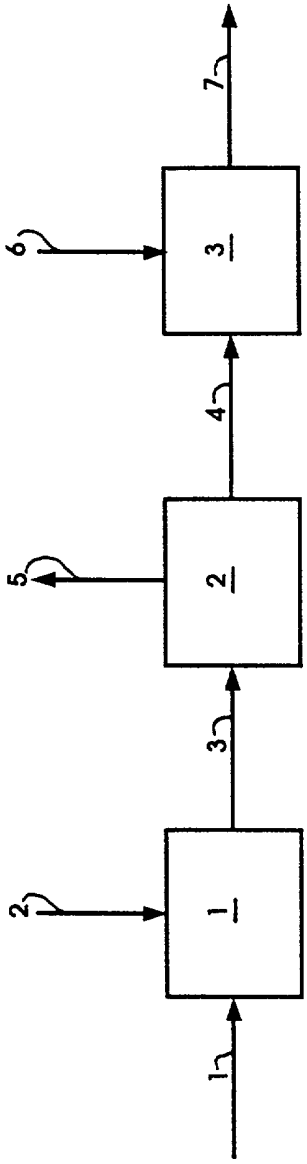


FIG. 1

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2802921
N° d'enregistrement national

FA 582926
FR 9916507

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	FR 2 755 130 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 30 avril 1998 (1998-04-30) * revendications * -----	1-14	C07C11/09 C07C11/06 C07C7/163 C07C5/25 C07C6/04
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
9 août 2000	Van Geyt, J

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)