

# Valorisation pétrochimique d'oléfines par processus d'interconversion

Vasile Matei, Cristina Dușescu, Dorina Matei, Daniela Popovici

Universitatea Petrol – Gaze din Ploiești, Bd. București 39, Ploiești

e-mail: vmatei@upg-ploiesti.ro

## Résumé

*La conversion des intermédiaires oléfiniques représente la méthode la plus utilisée pour obtenir des intermédiaires pétrochimiques avec des bonnes qualités en ce qui concerne la protection d'environnement et la possibilité d'être commercialisées. Les processus industriels sont axés sur quelques réactions qui se déroulent en systèmes catalytiques, leurs étude et application auront une histoire de quelques décennies. Le système d'interconversion consiste dans l'isomérisation, oligomérisation et métathèse des oléfines, seules ou combinées. La mise en œuvre de ces technologies est réalisée par processus comme Mitsubishi, BASF, SHOP, IFP et autres, pour la production des intermédiaires pétrochimiques.*

**Mots clé :**  $\alpha$  - oléfines, oléfines isomères,  $\alpha$  - butènes, isomérisation, métathèse, oligomérisation, processus pétrochimiques industriels.

## Introduction

Les applications industrielles et commerciales de réactions d'interconversion d'oléfines amènent à une série des produits oléfiniques légères ou medium, très importants pour le circuit pétrochimique aussi du point de vue qualitative que économique.

Les réactions mentionnées, isolées ou combinées avec d'autres réactions (d'hydrogénation, de craquage etc.) constituent des étapes pétrochimiques qui permettent la valorisation supérieure des composés ou des fractions d'hydrocarbures, en conférant des solutions technologiques alternatives, en fonction de la demande [1].

Le développement des processus industriels qui comprend des interconversions d'oléfines a été possible grâce à l'accumulation de larges connaissances systématiques sur les fondements thermodynamiques, cinétiques, sur les mécanismes de réactions et sur le développement des systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes spécifiques et efficaces, cet dernier aspect étant une voie de progrès en ce domaine. Les entreprises industrielles avec des résultats notables en pétrochimie actuelle ont réalisé des technologies d'interconversion d'oléfines, soutenues par des brevets propres sur les catalyseurs et le processus.

## Processus industriels d'isomérisation des oléfines

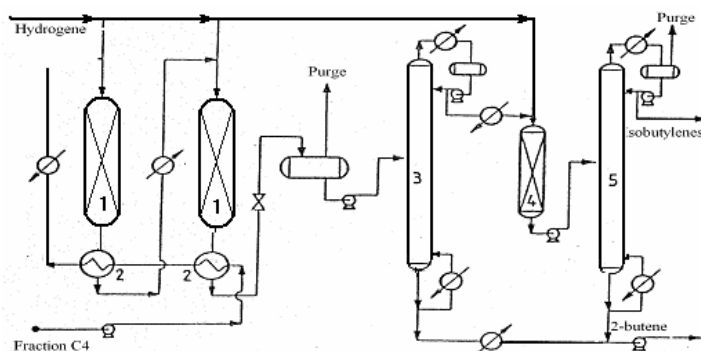
En général, par ces processus sont transformés les fractions C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> qui proviennent de la pyrolyse, du craquage catalytique, ayant comme but l'amélioration de la composition des

fractions utilisées en processus suivants et pour éliminer des composés qui vont empoisonner les catalyseurs pour les transformations ultérieures, comme les dioléfines et les acétylènes.

Parce qu'il travaille en présence d'hydrogène pour la protection de catalyseur, le processus s'appelle hydroisomérisation.

L'hydroisomérisation de 1-butène à 2-butène est utile pour deux motifs :

- pour la pétrochimie, ce procédé simplifiant le schéma de séparation de fraction C<sub>4</sub> en composés ;
- en raffineries, par alkylation avec isobutène, on obtient un produit octanique meilleur que celui résulté par alkylation directe de fraction initiale C<sub>4</sub>.



**Fig. 1.** Schéma technologique d'hydroisomérisation de 1-butène à 2-butène [1] :  
1 – réacteurs principaux ; 2 – préchauffeurs ; 3 – colonne pour séparation de 2-butène ;  
4- réacteur secondaire ; 5 – colonne de fractionnement

**Tableau 1.** Données de composition (% masse) pour alimentation et produits, et données économiques, obtenues en France en 1986, en hydroisomérisation de 1-butène à 2-butène [1]

Composés	Alimentation	Fraction isobutène	Fraction 2-butène
isobutène	35	31.9	2.8
1-butène	38	0.4	0.5
2-butène	20	0.5	54.0
n - butane	5	0.1	8.4
isobutane	1	1.4	-
butadiène	1	-	-
Total	100	34.3	65.7
Teneur an n - butène	-	2.6	83.0
Teneur en iso - butène	-	93.0	4.3
Données économiques			
Teneur en butadiène de fraction C <sub>4</sub>		faible (-0.4%)	forte
Capacité de production (t/an)		50000	50000
Investissement (mil.US\$)		0.35	0.9
Charge initiale de catalyseur (mil.US\$)		0.05	0.9
Consommation par tonne d'alimentation			
Hydrogène (kg)		0.4	fonc. d'alimentation
Vapeur (t)		0.02	
Electricité (kWh)		1	3
Eau de refroidissement (m <sup>3</sup> )		0.5	40
Catalyseur (mil.US\$)		0.3	0.4
Opérateur sur équipe		1	1

Le schéma technologique d'une installation d'hydroisomérisation de 1-butène à 2-butène est présenté en figure 1, et dans le tableau 1 sont présentées des données en concernant la composition d'alimentation et de produit, et aussi des données économiques sur le processus.

Le catalyseur utilisé est un métal noble comme palladium ou rhodium, déposé sur un support d'alumine. Ce type de catalyseur permet isomérisation d'oléfine et aussi l'éloignement du butadiène et du butine résiduelle par hydrogénation sélective.

Pour obtenir une fraction riche en isobutène (90-95%) sont nécessaires deux stages d'isomérisation en série, avec une séparation intermédiaire du 2-butène, au but d'agrandir l'efficacité d'isomérisation de chaîne. Pour le deuxième stage la température est 500°C ; les données de littérature ne spécifiques pas la nature de catalyseur du deuxième stage, mais il est possible qu'il a un composant fort acide.

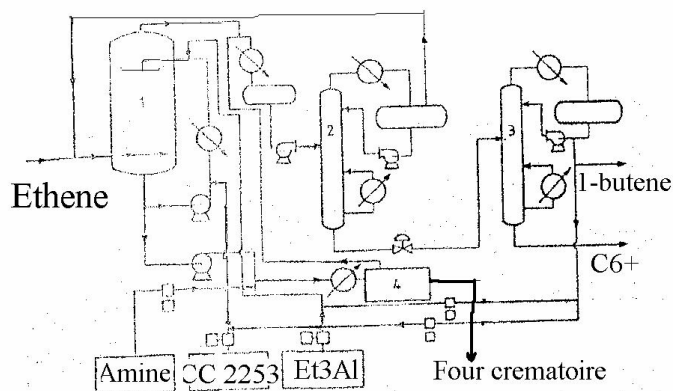
Les principaux propriétaires de licences pour le processus d'hydroisomérisation en deux stages sont Engelhard, IFP, UOP et Philips. Récemment IFP a communiqué la mise en œuvre d'un procédé industrielle d'hydroisomérisation de 2-metil-butène-1 et pentène-1 provenant de fraction C<sub>5</sub> de CCF, à 2-metil-butène-2 et pentène-2, en même temps avec l'éloignement des pentadiènes par hydrogénation sélective [4]. Les produits du processus sont utilisés à la fabrication de TAME ou comme compose en alkylation avec HF ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Processus industriels d'oligomérisation des oléfines

L'oligomérisation des oléfines est appliqué à l'échelle industrielle pour dimérisation et trimérisation des oléfines inférieures : éthylène, propylène et butène.

**Dimérisation d'éthylène.** La littérature mentionne quatre processus pour dimérisation d'éthylène, sur quatre systèmes catalytiques différents [3,5-6] : IFP, Philips, MIT et Dow. Parmi eux IFP est arrivé avec le processus en phase industrielle, ayant licence pour 19 unités avec une production de 312 millions tonne/an butène -1 par Alfabutol procédé.

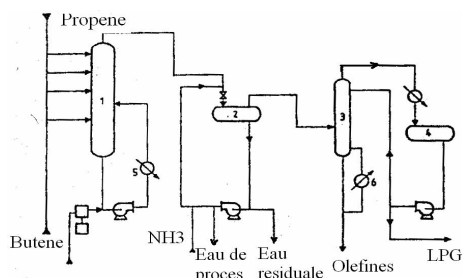
Le procédé Alfabutol réalise la dimérisation sélective d'éthylène à butène-1 sur un catalyseur à base de Ti(OBu)<sub>4</sub> et AlEt<sub>3</sub> [3] (fig. 2). Le processus permet l'obtention de 1-butène, pureté 99,5% (masse). L'éthylène est oligomérisée dans un réacteur en phase liquide, sur un système catalytique avec une forte activité et sélectivité. Les aspects économiques concernant un investissement en 1999 en région Gulf Coast, pour une production de 20.000 t/an butène-1 prévoient: investissement – millions US\$ = 7,5; matière première : éthylène, tonne/tonne butène -1 = 1,1; produit secondaire, C<sub>6+</sub> tonne/tonne butène-1 = 0,08; prix d'opération US\$ /tonne butène-1 = 38.



**Fig. 2.** Le schéma technologique d'installation Alfabutol : 1- réacteur ; 2 – colonne de recirculation ; 3 – colonne de distillation ; 4 – séparateur catalyseur.



production d'un composé octanique par la dimérisation de propylène à isohexène - procédé DIMERSOL G – ou par oligomérisation d'éthylène et propylène de fraction gazeuse de CC – DIMERSOL E – soit de la production des heptènes et octènes, à partir de propylènes et butènes – DIMERSOL X – pour la synthèse des plastifiants. Au niveau de l'année 1994 ont été rapporté dans littérature [9] un nombre de 35 unités DIMERSOL X, en traitant divers fractions C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, les capacités de production des octènes sont de 20.000t/an jusqu'à 90.000 t/an. On présente ici le processus dans une installation DIMERSOL.



**Fig. 4.** Schéma technologique d'une installation DIMERSOL  
1 – réacteur ; 2 – barboteur ; 3 – colonne de fractionnement ; 4 – séparateur ;  
5 – refroidisseur à l'eau ; 6 – rebouilleur.

La matière première et une petite quantité de catalyseur liquide sont mises en réacteur, le dernier dans un point convenable à l'évacuation de chaleur de réaction. La conversion en dimère (ou oligomère) est en fonction de temps de stationnement et de la concentration de catalyseur. La conversion peut être majorée par l'utilisation de plusieurs réacteurs en série. Les heptènes et octènes obtenus par ce procédé sont caractérisés par une vitesse d'oxonation supérieure à celle obtenue par le procédé UOP. En 1986 ont été en exploitation 20 installations.

**L'oligomérisation de l'isobutène** se réalise sur catalyseurs acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, résine changeant d'ions) et conduite à iso-octènes, mélange de 2, 2, 4-triméthyl-pentène-1 et 2, 2, 4-triméthyl-pentène-2. Le procédé Bayer [8] travaille en phase liquide, à 100°C, en présence de résines changeant d'ions, avec conversions très (99%), le rapport molaire dimère à trimère est 3/1. L'utilisation principale d'isooctènes résultées de ce procédé (Dormagen, Allemagne, 90.000 t/an) est l'alcool nonilique pour plastifiants.

**Dimérisation de propylène et des butènes isolés ou en mélange.** Appliqué depuis long temps pour composant octanique de gasolines, le processus a connu un développement et une amélioration de la technologie, en même temps avec l'apparition et le développement des plastifiants, des octanools et nonanools obtenus par synthèses oxo. Pour ça, il est désirable que la fraction d'heptènes soit libre de composants comme 2,3 diméthyl-pentène-2, parce qu'ils ont une vitesse d'oxonation très faible.

En fonction de la composition d'alimentation ou du rapport C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>, se produisent des concentrations variables d'heptènes par codimérisation et d'octènes par dimérisation i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. La réaction se passe en phase liquide, sur catalyseur solide (acide phosphorique supporté), en catalyse hétérogène, et avec catalyseur liquide, co-catalyseur complexe d'alkyl aluminium avec catalyseurs complexes de métaux transitionales, en catalyse homogène.

La méthode UOP utilise catalyseur acide, températures de 250°C et pression de 80 bars. Il est nécessaire un contenu optimal d'eau en phase de réaction, pour empêcher la désactivation de catalyseur. Une croissance de concentration de C<sub>4</sub> en alimentation amène une croissance du rendement en heptènes. En conditions optimales, 75% masse de produits sont C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub>, les heptènes sont 40-45% parmi le total des oligomères, mais sauf 80% masse sont oxonables.

## Processus d'interconversion d'oléfines par métathèse

La technologie Lummus de conversion d'oléfines permet la transformation par métathèse d'éthylène en interaction avec butène-2, en propylène [7]. Le catalyseur utilisé a permis la métathèse d'éthylène et butène à propylène et, en même temps, celui d'isomérisation de butène-1 à butène-2. L'effluente de réacteur est fractionné en propylène d'haute pureté, avec un certain degré de polymérisation, et aussi éthylène et butène recirculé et petites quantités des produits secondaires. La sélectivité en propylène dépasse 98%. La conversion globale des butènes est 85-92%. L'éthylène et les butènes d'alimentation proviennent de la pyrolyse ou d'autres sources de raffineries et ont des concentrations variables.

## Processus combinés d'interconversion d'oléfines

Le but de la combinaison de plusieurs réactions dans un processus complexe est la croissance de la valorisation d'un monomère valant, comme éthylène, ou valorisation supérieure, pour obtenir de produits utiles, en stages consécutifs du processus. On présente ici trois processus, le premier avec valeur historique, mais susceptible d'être réactivé, le deuxième réalisé industriellement et en exploitation et le troisième proposé d'être réalisé, sous licence IFP. Au finale, serait présenté le procédé Lummus d'obtention de propylène par métathèse d'éthylène avec butène-2 combiné avec la dimérisation d'éthylène à butène-2.

1. Le procédé réalisé par Goodyear-Scientific-Design [2] fabrique isoprène de propylène, par la combinaison de dimérisation avec isomérisation de position et deméthanation. Le premier stage, dimérisation, se déroule sur catalyseur trialkyl-aluminium, à 200°C et 200 bars. 2-méthylpentène-1 résulté, avec une sélectivité de 99%, est isomérisé à 2-méthylpentène-2 sur catalyseur d'acide phosphorique supporté, en couche fixe, à 150-300°C, avec sélectivités jusqu'à 98-99%. Le troisième stage est une pyrolyse à 700-800°C, en catalyse homogène de HBr ou des peroxydes, quand se passe la deméthanation à isoprène.

2. Le procédé actuel d'interconversion d'oléfines par la combinaison de plusieurs réactions s'appelle SHOP élaboré et réalisé par Shell [3,10] (fig. 5). Le but de processus est l'obtention, avec hauts rendements, en partant d'éthylène, des oléfines transformables en détergents biodégradables. Le produit du processus est constitué par alpha oléfines linaires (AO), avec nombre paire d'atomes de carbone et des oléfines linaires avec une double liaison interne, avec de nombre paire et impaire d'atomes de carbone. Le schéma technologique d'une installation SHOP a trois sections: a) production d'AO par oligomérisation, b) séparation d'AO d'autres produits de réaction, c) section d'isomérisation – métathèse d'autres oléfines que les alpha.

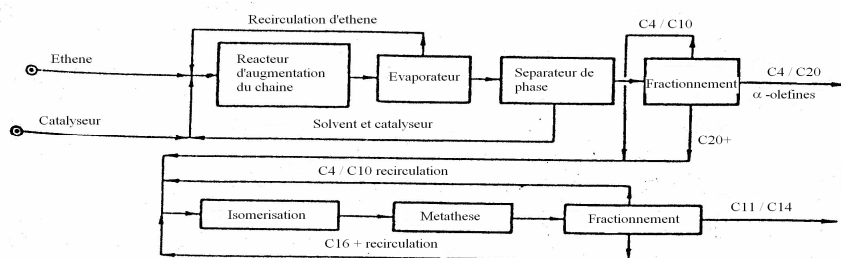


Fig. 5. Schéma technologique de l'installation de production d' $\alpha$ -oléfines par processus SHOP

La production des alpha oléfines par oligomérisation est catalysée par un système complexe métal - ligand, dissolu en solvant peu miscible en AO. La réaction se déroule en plusieurs réacteurs en série. Le système catalytique est tri: la phase catalytique, la phase d'hydrocarbures liquides et éthylène gazeuse. Les phases sont séparées dans un séparateur de phases, éthylène et

la phase catalytique sont recirculés dans les réacteurs d'oligomérisation. Les oléfines liquides sont lavées avec solvant pour enlever les traces de catalyseur et après séparées par distillation.

L'oligomérisation se déroule à 80-120°C et 70-140 bars. La vitesse de réaction est contrôlée par la quantité de catalyseur injectée. L'obtention d'un bon linéairement pour AO et des hauts vitesses de réactions est déterminée d'hauts pressions partiales d'éthylène. Les oléfines sont caractérisées par un facteur d'agrandissement  $K = \frac{nr. \text{ mol oléfine } C_{n+2}}{nr. \text{ mol oléfine } C_n}$ . Pour valeurs petits de K on obtien des oléfines légères. Pour  $K = 0,75-0,80$  on obtien le maximum de fraction désirée,  $C_{12}-C_{20}$ . Le facteur K permet de contrôler la concentration d'alpha oléfines en produit de réaction et la masse molaire de produit. K peut être modifié par l'ajustement de composition de catalyseur.

3. IFP a réalisé, sous licence, une installation qui combine hydrogénation de diène avec leur isomérisation, suivi par la métathèse de 2-butènes avec éthylène et propylène pour la production de propylène « pour polymérisation » et isobutène, par valorisation de fraction pyrolytique  $C_4$  ou de fraction riches en butènes. Le processus peut être profitable quand la demande de butadiène est faible et celui de propylène est en croissance. Le processus a trois étapes :

a) Butadiène et acétylènes sont hydrogénés sélective au butènes, et après hydroisomérisées a butène-2; b) isobutène est séparée par distillation ou par production de MTBE ; et c) métathèse de butènes-2 avec éthylène dans le réacteur Meta-4 (fig. 6).

Le but de cette étape d'hydroisomérisation est la conversion complète de butadiène et acétylènes au butènes, avec un maxime pour butène-2 et une bonne flexibilité pour divers alimentations. La deuxième étape sépare l'isobutène par distillation. Dans la troisième, on utilise un catalyseur robuste, de forte activité, et le processus se déroule continu, en phase liquide et à températures et pressions faibles. La sélectivité réalisée dépasse 98%, et la conversion de butène-2 dépasse 90 %. Du point de vue économique, un investissement en Gulf Coast, en 1999, pour la production a 180.000 t/an propylène, coûte 18 millions US\$.

4. Le procédé Lummus combiné (fig. 7) comprend une section de dimérisation d'éthylène a butène-2, suivi d'une section de métathèse ou on obtienne propylène de mélange de éthylène et butène-2.

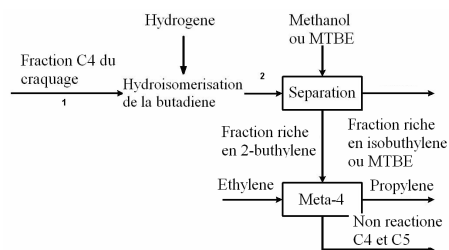


Fig. 6. Procédé IFP d'hydroisomérisation et métathèse de fraction oléfinique  $C_4$

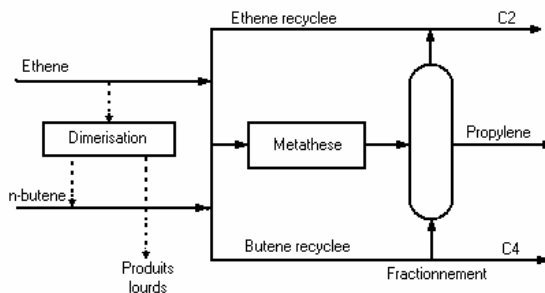


Fig. 7. Procédé Lummus d'obtention de propylène par dimérisation et métathèse d'éthylène et butène

Après le réacteur de métathèse le schéma contienne une colonne de séparation dans laquelle éthylène et butène non transformés sont recirculés et la propylène est envoyé au entrepôt. En même temps, sont séparées les produits secondaires C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub>.

## Conclusions

1. Les nouveaux processus industriels d'interconversion, isomérisation, oligomérisation et métathèse, seuls ou combinés, permettent l'obtention de monomères oléfiniques dans une manière élastique et performante en ce qui concerne l'activité et la sélectivité de systèmes catalytiques utilisées.
2. La majorité des processus industriels d'interconversion des oléfines est développé sur les découvertes et réalisations intelligentes et sophistiqués des systèmes catalytiques, en catalyse homogène ou hétérogène.
3. L'opération des installations industrielles d'interconversion des oléfines, en spécial les étapes d'oligomérisation, se réalise en conditions élaborées, en absence de l'eau ou de l'air.
4. L'effort matériel et financier nécessaire pour la réalisation industrielle des processus comme DIMERSOL, SHOP etc. sont considérables, accessibles seulement au certaines pays, avec une forte économie.

## Bibliographie

1. Matei, V., Cap.3 Interconversia olefinelor, *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. 5, coord. Ghejan I., Feyer Ionescu S., Opriş I., Editura Tehnică, Bucureşti, 1999, p. 67-113.
2. Chovel A., Lefebvre G., *Petrochemical Processes*, vol.1, Ed.Technip, Paris, 1988.
3. Al-Jarallah, A. N., Anabatawi, J. A., Siddiqui, M. A. B., Al-Sa Dawn A. W., *Catalysis today*, vol.14,nr.1, 1992.
4. \* \* \* *Oil&Gas Journal*, No. Special, 1992, p. 51-52.
5. Commeriuc, D., Chauvin, Y., Gaillard, J., *Hydroc. Process.* Vol.63, nr.11, 1984, p.118.
6. \* \* \* *Hydroc. Process*, nr.11, 1985, p. 126.
7. \* \* \* *Hydroc. Process*, vol.78, nr. 3, 1999, p. 142.
8. Chovel A., Lefebvre G. Castex L., *Procedees de petrochimie*, vol.1, Ed. Technip, Paris, 1985, p. 205-210.
9. Convers, A., Commereuc, D., Torck, B., *Homogeneous Catalysis, I.F.P. Conference*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
10. Lutz, E. F., *J. Chem. Education*, vol. 63, nr.3, 1989, p. 202-203

## Valorificarea petrochimică a olefinelor prin procese de interconversie

### Rezumat

*Conversia intermediarilor olefinici reprezintă o variantă importantă de obținere a intermediarilor petrochimici cu performanțe deosebite în protecția mediului și ca produse comerciale. Procesele industriale se bazează pe câteva reacții ce se desfășoară în sisteme catalitice, studiul și aplicarea lor având o istorie de câteva decenii. Sistemul de interconversie constă în izomerizarea, oligomerizarea și metateza olefinelor, singure sau în combinații. Punerea în practică a acestor tehnologii este realizată prin procedee ca Mitsubishi, BASF, SHOP, IFP și altele, pentru producerea de intermediari petrochimici.*