



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :  
**21.10.92 Bulletin 92/43**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C10G 45/34**

②① Numéro de dépôt : **89400781.4**

②② Date de dépôt : **20.03.89**

⑤④ **Procédé d'hydrogénation catalytique sélective en phase liquide d'une charge normalement gazeuse contenant de l'éthylène, de l'acétylène et de l'essence.**

③① Priorité : **23.03.88 FR 8803909**

⑦③ Titulaire : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**  
**4, Avenue de Bois Préau**  
**F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

④③ Date de publication de la demande :  
**27.09.89 Bulletin 89/39**

⑦② Inventeur : **Cosyns, Jean**  
**50, route d'Herbeville**  
**F-78580 Maule (FR)**  
Inventeur : **Boitiaux, Jean-Paul**  
**4, avenue des Ursulines**  
**F-78300 Poissy (FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :  
**21.10.92 Bulletin 92/43**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**AT BE DE GB IT LU NL**

⑤⑥ Documents cités :  
**EP-A- 0 135 442**  
**FR-A- 2 482 953**  
**GB-A- 2 052 556**  
**US-A- 3 537 981**

**EP 0 334 742 B1**

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

Les procédés thermiques de conversion tels que le vapocraquage, par exemple, produisent des composés oléfiniques intéressants pour la pétrochimie, mais leur valorisation exige une hydrogénation sélective des impuretés acétyléniques et dioléfiniques coproduites par ces procédés.

Ces hydrogénations sont généralement effectuées sur des coupes partielles comme, par exemple, la coupe C<sub>2</sub> contenant l'éthylène et l'acétylène, la coupe C<sub>3</sub> contenant le propylène, le propyne et le propadiène, la coupe C<sub>4</sub> contenant les butènes et le butadiène et la coupe essence contenant des aromatiques, d'autres oléfines et d'autres dioléfiniques. [voir par exemple A. CHAUVEL et al. Procédés de Pétrochimie Caractéristiques techniques et économiques. Tome 1. Edition TECHNIP (1985)].

De tels traitements séparés ne sont possibles que si les quantités relatives de ces coupes sont voisines, ce qui est le cas lorsque la charge du vapocraqueur est du naphta ou du gazole. Lorsque la charge est constituée par de l'éthane, l'effluent du vapocraqueur comprend essentiellement des hydrocarbures en C<sub>2</sub> (hydrocarbures à 2 atomes de carbone), les coupes les plus lourdes (C<sub>4</sub> et essence) étant nettement minoritaires. Il est d'une pratique courante de séparer alors grossièrement les liquides condensables et d'envoyer l'ensemble de l'effluent gazeux sur un catalyseur d'hydrogénation pour valoriser l'éthylène produit. La composition pondérale de cet effluent de vapocraqueur d'éthane est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1. Composition pondérale globale d'un effluent de vapocraqueur d'éthane.

|                                            |         |
|--------------------------------------------|---------|
| Hydrogène                                  | 1,44 %  |
| Monoxyde de carbone                        | 0,06 %  |
| Méthane                                    | 24,79 % |
| C <sub>2</sub>                             | 38,65 % |
| C <sub>3</sub>                             | 26,70 % |
| C <sub>4</sub>                             | 3,41 %  |
| Essence (C <sub>5</sub> - C <sub>9</sub> ) | 4,95 %  |

A 15°C, sous 20 bars (2000 KPa) de pression, un tel effluent est entièrement gazeux : l'hydrogénation doit donc être effectuée en phase gazeuse. Or, les parties les plus lourdes de cette coupe (C<sub>4</sub> et essence) contiennent des composés hautement polymérisables tels que le butadiène, l'isoprène et le styrène comme l'indiquent les tableaux 2 et 3 dans lesquels on donne les compositions types des coupes C<sub>4</sub> et essence.

Tableau 2. Composition pondérale détaillée de la coupe C<sub>4</sub> contenue dans un effluent de vapocraqueur d'éthane.

|           | Teneur dans les C <sub>4</sub> | Teneur dans la totalité |
|-----------|--------------------------------|-------------------------|
| Butadiène | 43 %                           | 1,48 %                  |
| Butènes   | 43 %                           | 1,47 %                  |
| Butane    | 14 %                           | 0,46 %                  |

Les catalyseurs utilisés dans cette hydrogénation sont rapidement encrassés par ces produits de polymérisation et les durées de cycle sont, alors, désavantageusement très courtes.

La demande de brevet EP-A-135.442 décrit un procédé d'hydrogénation sélective de l'acétylène contenu dans un mélange d'acétylène et d'éthylène dans lequel ledit mélange est mis en circulation à travers un lit fixe de catalyseur de palladium supporté, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'une phase liquide renfermant au moins un hydrocarbure aromatique et au moins un composé aminé dissous dans ladite phase liquide.

Le brevet US-A-3,537,981 décrit un procédé de stabilisation des essences de pyrolyse, procédé à deux étapes dans lequel on procède à l'hydrogénation des dioléfinés et des styrènes et à un recyclage d'une partie des effluents de la première zone de réaction.

L'objet de la présente invention est la mise au point d'un nouveau procédé d'hydrogénation catalytique sélective en phase liquide d'une charge d'hydrocarbures normalement gazeuse (c'est-à-dire sous forme vapeur à température et pression normales) contenant notamment de l'acétylène, de l'éthylène, de l'essence (hydrocarbures  $C_5$  à  $C_9$ ), la phase liquide (ou diluant liquide), en présence de laquelle (duquel) on opère, comprenant au moins une partie de la fraction condensable de ladite charge, c'est-à-dire au moins une partie de la coupe essence ( $C_5$  -  $C_9$ ) hydrogénée, condensée et recyclée de ladite charge. Ce procédé permet à la fois la production d'une coupe essence hydrogénée et la production d'éthylène pratiquement pur (c'est-à-dire pratiquement exempt d'acétylène).

Tableau 3. Composition pondérale détaillée de la coupe essence  
contenue dans un effluent de vapocraqueur d'éthane.

5

|    |              | Teneur dans l'essence | Teneur dans la totalité |
|----|--------------|-----------------------|-------------------------|
|    |              | -----                 | -----                   |
|    | Pentanes     |                       |                         |
| 10 | + Pentènes   | 5,5 %                 | 0,27 %                  |
| 15 |              |                       |                         |
|    | Isoprène     | 0,4 %                 | 0,02 %                  |
|    |              |                       |                         |
| 20 | Hexane       |                       |                         |
|    | + Hexènes    | 5,5 %                 | 0,27 %                  |
|    |              |                       |                         |
| 25 | Benzène      | 51,9 %                | 2,57 %                  |
|    |              |                       |                         |
|    | Heptane      |                       |                         |
|    | + Heptènes   | 1,6 %                 | 0,08 %                  |
| 30 |              |                       |                         |
|    | Toluène      | 13,5 %                | 0,67 %                  |
|    |              |                       |                         |
| 35 | Octanes      |                       |                         |
|    | + octènes    | 0,8 %                 | 0,04 %                  |
|    |              |                       |                         |
| 40 | Ethylbenzène | 2,6 %                 | 0,13 %                  |
|    |              |                       |                         |
|    | Xylènes      | 2,2 %                 | 0,11 %                  |
|    |              |                       |                         |
| 45 | Nonanes      |                       |                         |
|    | + Nonènes    | 7,9 %                 | 0,39 %                  |
|    |              |                       |                         |
| 50 | Styrène      | 8,1 %                 | 0,40 %                  |

En général, la charge (sous forme vapeur) à hydrogéner peut renfermer :

55

- \* 0 à 6 %, de préférence 1 à 2,5 % en poids d'hydrogène ;
- \* 0 à 40 %, de préférence 15 à 30 % en poids de méthane ;
- \* 25 à 80 %, de préférence 30 à 45 % en poids d'hydrocarbures en C<sub>2</sub> et, en particulier, 0,1 à 5 %, de préférence 0,2 à 2 % en poids d'acétylène et 15 à 75 %, de préférence 20 à 35 % en poids d'éthylène (et

par exemple 0 à 25% en poids d'éthane) ;

\* 0 à 40 %, de préférence 15 à 35 % en poids d'hydrocarbures en  $C_3$  ;

\* 0 à 10 %, de préférence 1 à 6 % en poids d'hydrocarbures en  $C_4$ , et

5 \* 1 à 20 %, de préférence 1 à 7 % en poids d'essence, c'est-à-dire d'hydrocarbures de 5 à 9 atomes de carbone ( $C_5^+$ ) et, en particulier, 0,4 à 11 %, de préférence 0,8 à 6 % en poids d'hydrocarbures aromatiques (à moins de 9 atomes de carbone).

Cette coupe à hydrogéner peut également contenir une faible quantité de monoxyde de carbone, par exemple comprise entre 0,01 et 1 % en poids, de préférence entre 0,02 et 0,2 % en poids.

La charge à hydrogéner peut, par exemple, être constituée par l'effluent d'un vapocraqueur d'éthane.

10 La présence d'hydrogène dans la charge à hydrogéner peut éviter avantageusement de travailler avec une source extérieure d'hydrogène.

Le procédé selon l'invention permet un fonctionnement plus satisfaisant de l'installation, les durées de cycle étant augmentées dans des proportions importantes et, de façon surprenante, la qualité du liquide que l'on recycle au réacteur d'hydrogénation est améliorée. Les coupes hydrogénées produites dans le procédé répondent aux spécifications les plus sévères : en effet, la coupe  $C_2$  (après hydrogénation et séparation) peut aisément renfermer moins de 5 ppm en poids d'acétylène, et la coupe essence (après hydrogénation et séparation) a une "Maleic Anhydride Value" (MAV), qui est une mesure de la teneur en dioléfinés conjugués, déterminée selon la norme UOP n° 356, de préférence inférieure à 3.

20 Le catalyseur d'hydrogénation est constitué par au moins du palladium supporté. Le palladium est en général déposé à raison de 0,01 à 1 % en poids sur un support approprié tel que, par exemple, l'alumine ou la silice ou un mélange de ces deux constituants.

Au palladium peut être associé au moins un métal additionnel choisi, par exemple, dans le groupe formé par l'argent et l'or, à des teneurs qui pourront être comprises en général entre 0,01 et 1 % du poids de catalyseur. De préférence, le rapport pondéral Au/Pd ou Ag/Pd ou (Au + Ag)/Pd est inférieur à 1.

25 L'hydrogénation peut être réalisée dans au moins un réacteur dans lequel le catalyseur est de préférence disposé en lit fixe. La figure 1 présente un exemple non limitatif d'application de l'invention.

La coupe (normalement gazeuse) à hydrogéner (1) (par exemple l'effluent d'un vapocraqueur d'éthane), le diluant liquide (8) et éventuellement de l'hydrogène (13) (dans le cas où la coupe à hydrogéner n'en contient pas ou n'en contient qu'une très faible quantité) sont introduits dans le réacteur d'hydrogénation (4). Après refroidissement dans l'échangeur (10), l'effluent dudit réacteur (4) est envoyé, par la conduite (11), dans une colonne à distiller (5) permettant de séparer une coupe gazeuse en tête (7) (qui renferme l'hydrogène en excès et les hydrocarbures à moins de cinq atomes de carbone, par exemple le méthane, la gaz incondensable contenant l'hydrogène en excès, les coupes  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  hydrogénées (c'est-à-dire la coupe  $C_4$  hydrogénée)) d'une coupe essence ( $C_5 - C_9$ ) en fond (éventuellement accompagnée d'une faible quantité des  $C_4$  les moins volatils), coupe essence qui va constituer au moins en partie le diluant liquide. Ce diluant liquide est en partie recyclé, c'est-à-dire renvoyé vers le réacteur (4) par la canalisation (8) à travers une pompe (12). L'autre partie de ce solvant est de préférence prélevée (donc purgée) avant son passage par la pompe (12), afin que la quantité totale d'essence contenue dans le système (réacteur (4) + conduites + colonne à distiller (5)) soit sensiblement constante, ce prélèvement (6) constituant la coupe essence hydrogénée du procédé.

40 Cette coupe essence hydrogénée et prélevée est utilisable directement comme carburant, donc sans transformation, du fait qu'elle contient une quantité extrêmement faible de dioléfinés et donc de gommes indésirables, dioléfinés qui sont en effet en majeure partie hydrogénés lors du procédé selon l'invention.

On peut de plus facilement, par des méthodes de distillation connues de l'homme de l'art, séparer la coupe  $C_2$ , puis l'éthylène (qui est un mélange d'éthylène contenu dans la charge de départ et d'éthylène produit par l'hydrogénation de l'acétylène) contenu dans la coupe gazeuse déchargée en tête de la colonne (5) : le procédé selon l'invention permet donc de produire également de l'éthylène.

L'ensemble du catalyseur est en permanence arrosé par la phase liquide (ou diluant liquide) constituant le flux (8) et pénétrant dans le réacteur (4) vers son sommet. La charge fraîche à hydrogéner peut être injectée vers le sommet du réacteur (4), par la canalisation (2) et/ou à mi-hauteur du catalyseur par une canalisation (3). Cette disposition permet de faire varier, en cours de fonctionnement, la quantité de catalyseur qui travaille, ce qui rend possible l'ajustement de la réactivité de la masse totale de catalyseur.

L'implantation éventuelle sur l'entrée liquide du réacteur (4) d'un échangeur à vapeur (9) peut permettre d'ajuster les températures d'entrée dudit réacteur.

55 La phase liquide (ou diluant liquide) recyclée contient généralement au moins 25 %, de préférence 50 à 85 % et, de manière encore plus préférée, 60 à 75 % en poids d'hydrocarbures aromatiques (le styrène n'étant pas comptabilisé dans la catégorie des hydrocarbures aromatiques).

Les conditions opératoires de l'hydrogénation, selon l'invention, selon utilement choisies comme suit :

- pression totale : 10 à 50 bars ;

- température : 10 à 150 °C ;
- vitesse spatiale exprimée en débit volumique de coupe gazeuse à hydrogéner, à température et pression normales (TPN), par volume de catalyseur et par heure (VVH gaz) : 500 à 20000, de préférence 1000 à 10000 ;

5       - débit volumique de liquide recyclé à température et pression normales (TPN), par volume de catalyseur et par heure (VVH liquide) : 1 à 15, de préférence entre 4 et 12.

Dans ces conditions de VVH gaz et de VVH liquide, le rapport, à l'entrée du réacteur (4), entre le débit pondéral de liquide recyclé et le débit pondéral de charge gazeuse à hydrogéner est habituellement compris entre 0,5 et 20, de préférence entre 1,0 et 10 et, de manière encore plus préférée, entre 1,5 et 5.

10       Les exemples suivants illustrent de manière non limitative la présente invention.

#### Exemple 1.

Dans cet exemple qui illustre une technique de l'art antérieur, on traite une coupe normalement gazeuse dont la composition en poids est donnée dans le tableau 4. On n'utilise pas de diluant liquide.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 4. Composition pondérale de la coupe gazeuse à hydrogèner.

|    |                     |         |              |        |
|----|---------------------|---------|--------------|--------|
| 5  |                     |         |              |        |
|    |                     |         |              |        |
|    | Hydrogène           | 1,44 %  | Isoprène     | 0,02 % |
|    |                     |         |              |        |
| 10 |                     |         |              |        |
|    | Monoxyde de carbone | 0,06 %  | Hexanes      |        |
|    |                     |         | + Hexènes    | 0,27 % |
|    | Méthane             | 24,79 % |              |        |
| 15 |                     |         | Benzène      | 2,57 % |
|    | Acétylène           | 0,37 %  |              |        |
|    |                     |         | Heptane      |        |
| 20 | Ethylène            | 28,25 % | + Heptènes   | 0,08 % |
|    |                     |         |              |        |
|    | Ethane              | 10,03 % | Toluène      | 0,67 % |
|    |                     |         |              |        |
| 25 |                     |         |              |        |
|    | Propadiène          | 0,12 %  | Octane       |        |
|    |                     |         | + Octènes    | 0,04 % |
|    | Propyne             | 0,28 %  |              |        |
| 30 |                     |         | Ethylbenzène | 0,13 % |
|    | Propylène           | 15,22 % |              |        |
|    |                     |         | Xylènes      | 0,11 % |
|    | Propane             | 11,08 % |              |        |
| 35 |                     |         | Nonane       |        |
|    | Butadiène           | 1,48 %  | + Nonènes    | 0,39 % |
|    |                     |         |              |        |
| 40 | Butènes             | 1,47 %  | Styrène      | 0,40 % |
|    |                     |         |              |        |
|    | Butane              | 0,46 %  |              |        |
| 45 |                     |         |              |        |
|    | Pentane             |         |              |        |
|    | + Pentènes          | 0,27 %  |              |        |
| 50 |                     |         |              |        |

Tableau 5. Composition pondérale détaillée de la coupe C<sub>2</sub> contenue dans la coupe à hydrogèner.

5

10

15

|           | Teneur dans les C <sub>2</sub> | Teneur dans la totalité |
|-----------|--------------------------------|-------------------------|
|           | -----                          | -----                   |
| Acétylène | 1,0 %                          | 0,37 %                  |
| Ethylène  | 73,1 %                         | 28,25 %                 |
| Ethane    | 25,9 %                         | 10,03 %                 |

20

Le catalyseur contient 500 ppm en poids de palladium déposé sur un support d'alumine de surface spécifique égale à 9 m<sup>2</sup>/g et de volume poreux égal à 0,5 cm<sup>3</sup>/g. Le catalyseur est disposé en lit fixe dans un réacteur tubulaire.

On fait passer la coupe à hydrogèner dans ce réacteur dans les conditions opératoires suivantes :

- VVH gaz : 2500 (TPN) ;

- Pression : 20 bars ;

25

- Température : 40°C.

La composition pondérale de l'effluent sortant du réacteur après 2 jours et 15 jours de fonctionnement est indiquée dans le tableau 6 pour la coupe C<sub>2</sub> et le tableau 7 pour l'essence produite (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>).

30

Tableau 6. Composition pondérale de la coupe C<sub>2</sub> contenue dans l'effluent sortant du réacteur.

35

40

45

|           |               |                |
|-----------|---------------|----------------|
|           |               |                |
|           | après 2 jours | après 15 jours |
|           | -----         | -----          |
| Acétylène | 4,5 ppm       | 0,2 %          |
| Ethylène  | 73,6 %        | 73,5 %         |
| Ethane    | 26,4 %        | 26,3 %         |

50

55

Tableau 7. Composition pondérale et propriétés de la coupe essence  
contenue dans l'effluent sortant du réacteur.

5

10

15

20

| Composition (en poids) | Après 2 jours | Après 15 jours |
|------------------------|---------------|----------------|
| -----                  | -----         | -----          |
| Paraffines             | 22,4 %        | 22,2 %         |
| Dioléfines + Styrène   | 0,3 %         | 6,0 %          |
| Oléfines               | 10,3 %        | 4,8 %          |
| Aromatiques            | 67,0 %        | 67,0 %         |
| -----                  | -----         | -----          |
| MAV                    | 3             | 60             |
| -----                  | -----         | -----          |
| Indice d'octane        | 98            | non mesurée *  |

25

\* car les dioléfines conjuguées et donc des gommes sont présentes en quantités non négligeables.

30

35

On constate ainsi que, dans ces conditions, le catalyseur est rapidement désactivé par encrassement et que la réaction d'hydrogénation est insuffisante : en effet, d'une part la conversion de l'acétylène n'est plus que de 80 % au bout de 15 jours de fonctionnement (teneur en acétylène dans la coupe C<sub>2</sub> : 1,0 % en poids à l'entrée, 0,2 % en poids à la sortie) et, d'autre part, la conversion des dioléfines (et du styrène) a nettement diminué après 15 jours de fonctionnement (teneur en dioléfines (et styrène) dans la coupe essence : 0,3 % en poids après 2 jours de fonctionnement, 6,0 % en poids après 15 jours de fonctionnement).

La seule possibilité d'augmenter la conversion serait d'élever la température de fonctionnement, ce qui nuirait inévitablement au rendement en oléfines et accélérerait encore l'encrassement du catalyseur.

40

#### Exemple 2 (selon l'invention).

On traite la même charge que dans l'exemple 1, le catalyseur utilisé étant également le même.

45

Ce catalyseur est disposé en lit fixe dans un réacteur tubulaire ; l'unité comporte également une colonne à distiller contenant 10 plateaux, le fonctionnement de cette colonne est tel que la coupe essence (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>) et donc tout le benzène de l'alimentation se retrouvent dans le soutirage de fond et au moins la majeure partie des C<sub>4</sub> (hydrocarbures à quatre atomes de carbone au plus) se retrouve en tête. Le liquide de fond est repris par une pompe et constitue l'entrée liquide du réacteur, la coupe à hydrogéner étant mélangée à ce liquide à l'entrée du réacteur.

50

Au démarrage de l'unité, la boucle est remplie de toluène et une petite purge en continu sur le liquide soutiré en fond de colonne est effectuée en cours d'opération, afin d'avoir un niveau liquide constant dans la colonne. Les conditions opératoires sont les suivantes :

55

- VVH gaz : 2500 (TPN) ;
- Pression : 20 bars ;
- Température : 40 °C ;
- VVH liquide : 10 (TPN).

Avec ces conditions de VVH gaz et liquide, le débit pondéral de liquide recyclé est égal à environ 2,8 fois le débit pondéral de charge gazeuse à hydrogéner. Des prélèvements pour analyser le liquide purgé ont été effectués et donnent les résultats présentés sur la figure 2 (teneur (% poids) de toluène (courbe continue) et

de benzène (courbe discontinue) dans le liquide de soutirage en fonction du temps (heure)). On constate qu'au bout de 200 heures la phase liquide a une composition constante qui correspond à la partie condensable de la coupe à hydrogénéer. La composition pondérale des effluents gazeux et liquide respectivement en tête et en fond de colonne après 10 jours et après 2 mois de fonctionnement est indiquée respectivement dans les tableaux 8 et 9.

Tableau 8. Composition pondérale de la coupe C<sub>2</sub>.

|           |         | après 10 jours | après 2 mois |
|-----------|---------|----------------|--------------|
|           |         | -----          | -----        |
| Acétylène | 3,2 ppm | 4 ppm          |              |
| Ethylène  | 73,9 %  | 73,7 %         |              |
| Ethane    | 26,1 %  | 26,3 %         |              |

Tableau 9. Composition pondérale et propriétés de la coupe essence.

|                      | Composition (en poids) | Après 10 jours | Après 2 mois |
|----------------------|------------------------|----------------|--------------|
|                      | -----                  | -----          | -----        |
| Paraffines           | 22,33 %                | 22,21 %        |              |
| Dioléfines + Styrène | 0,27 %                 | 0,29 %         |              |
| Oléfines             | 10 %                   | 10,1 %         |              |
| Aromatiques          | 67,4 %                 | 67,4 %         |              |
|                      | -----                  | -----          | -----        |
| MAV                  | 2,5                    | 2,7            |              |
|                      | -----                  | -----          | -----        |
| Indice d'octane      | 98                     | 98             |              |

On constate que contrairement à l'exemple 1, les performances de l'hydrogénation sont stables. En effet, au bout de 2 mois, les résultats sont voisins des résultats initiaux (voir tableau 10).

Tableau 10. Conversions et rendements pondéraux.

|    |                      |         |                |              |
|----|----------------------|---------|----------------|--------------|
| 5  |                      |         |                |              |
|    |                      |         | après 10 jours | après 2 mois |
| 10 |                      |         | -----          | -----        |
|    | Conversions :        |         |                |              |
|    | Acétylène            | 99,97 % | 99,96 %        |              |
| 15 | Propyne + Propadiène | 94,2 %  | 93,2 %         |              |
|    | Butadiène            | 93,8 %  | 93,1 %         |              |
|    | Isoprène + Styrène   | 96,6 %  | 95,4 %         |              |
| 20 |                      |         | -----          | -----        |
|    | Rendements :         |         |                |              |
|    | Ethylène             | 101 %   | 100,8 %        |              |
| 25 | Propylène            | 101,9 % | 101,7 %        |              |
|    | Butènes              | 193 %   | 190 %          |              |

30

### Revendications

35 1.- Procédé de production d'une coupe essence hydrogénée et d'éthylène pur à partir d'une charge normalement gazeuse contenant au moins de l'éthylène, de l'acétylène et 1 à 20 % en poids d'une coupe essence (hydrocarbures de C<sub>5</sub> à C<sub>9</sub>) comprenant notamment des hydrocarbures aromatiques, et des dioléfinés et/ou du styrène, ledit procédé comprenant :

40 a) l'hydrogénation sélective de ladite charge sous forme vapeur par mise en contact d'un catalyseur constitué par au moins du palladium supporté, en présence d'un diluant liquide renfermant au moins une partie de la coupe essence hydrogénée, condensée et recyclée de ladite charge, l'hydrogénation étant effectué à une pression totale comprise entre 10 et 50 bars, à une température comprise entre 10 et 150°C avec une vitesse spatiale exprimée en débit volumique de charge à hydrogéner par volume de catalyseur et par heure comprise entre 500 et 20000, avec un débit volumique de liquide recyclé par volume de catalyseur et par heure compris entre 1 et 15 et un rapport entre le débit pondéral dudit diluant liquide et le débit pondéral de ladite charge à hydrogéner compris entre 0.5 et 20,

45 b) le fractionnement de l'effluent de l'étape d'hydrogénation en une coupe gazeuse comprenant les hydrocarbures en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et une coupe essence comprenant les hydrocarbures en C<sub>5</sub> à C<sub>9</sub>,

50 c) le recyclage d'une partie de la coupe essence vers le réacteur d'hydrogénation.

2.- Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge contient 0 à 6 % en poids d'hydrogène, 0 à 40 % en poids de méthane, 25 à 80 % en poids d'hydrocarbures en C<sub>2</sub>, en particulier 0,1 à 5 % en poids d'acétylène et 15 à 75 % en poids d'éthylène, 0 à 40 % en poids d'hydrocarbures en C<sub>3</sub>, 0 à 10 % en poids d'hydrocarbures en C<sub>4</sub>.

3.- Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge contient 1 à 2,5 % en poids d'hydrogène, 15 à 30 % en poids de méthane, 30 à 45 % en poids d'hydrocarbures en C<sub>2</sub>, en particulier 0,2 à 2 % en poids d'acétylène et 20 à 35 % en poids d'éthylène, 15 à 35 % en poids d'hydrocarbures en C<sub>3</sub>, 1 à 6 % en poids d'hydrocarbures en C<sub>4</sub> et 1 à 7 % en poids d'essence.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ladite charge est un effluent provenant d'un

vapocraqueur d'éthane.

5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que ledit diluant liquide renferme au moins 25 % en poids d'hydrocarbures aromatiques.

6.- Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que ledit diluant liquide contient 50 à 85 % en poids d'hydrocarbures aromatiques.

7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit catalyseur est constitué par du palladium et au moins un métal additionnel choisi dans le groupe formé par l'or et l'argent, le mélange du palladium et d'au moins un métal additionnel étant déposé sur au moins un support choisi dans le groupe formé par l'alumine et la silice.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le rapport entre le débit pondéral dudit diluant liquide et le débit pondéral de ladite charge à hydrogéner est compris entre 0,5 et 20.

9.- Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit rapport est compris entre 1 et 10.

10.- Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 9 pour la production d'éthylène et pour la production d'essence.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines hydrierten Benzinschnitts sowie von reinem Äthylen aus einer normalerweise gasförmigen Charge, die zumindest Äthylen, Azetylen und 1 bis 20 Gew.-% eines Benzinschnitts (C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffe) enthält und ferner aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Diolefine und/oder Styrol enthält, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensstufen:

a) Selektive Hydrierung dieser Charge in Dampfform durch in Kontakt bringen mit einem Katalysator, der zumindest Palladium auf einem Träger aufweist, wobei in Anwesenheit eines flüssigen Verdünnungsmittels gearbeitet wird, das zumindest zum Teil aus dem zu hydrierenden Benzinschnitt besteht, anschließendes Kondensieren und Rezyklisieren der Charge, wobei die Hydrierung bei einem Gesamtdruck zwischen 10 und 50 bar, sowie einer Temperatur von 10 bis 150°C durchgeführt wird und eine Raumgeschwindigkeit, ausgedrückt durch den Volumendurchsatz der zu hydrierenden Charge pro Volumen Katalysator und pro Stunde, zwischen 500 und 20 000 und ferner der Volumendurchsatz der zu rezyklisierenden Flüssigkeit pro Volumenkatalysator und pro Stunde 1 bis 15 beträgt, sowie das Verhältnis zwischen dem gewichtsmäßigen Durchsatz der genannten Flüssigkeit und dem gewichtsmäßigen Durchsatz der zu hydrierenden Charge 0,5 bis 20 beträgt,

b) Fraktionierung des ausströmenden Effluents der Hydrierungsstufe in einen gasförmigen Schnitt, der die C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub>- Kohlenwasserstoffe enthält und einen Benzinschnitt, der die C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffe enthält,

c) Rezyklisierung eines Teils des Benzinschnitts in den Hydrierungsreaktor.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Charge 0 bis 60 Gew.-% Wasserstoff, 0 bis 40 Gew.-% Methan, 25 bis 80 Gew.-% C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe und vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Azetylen sowie 15 bis 75 Gew.-% Äthylen, 0 bis 40 Gew.-% C<sub>3</sub>- Kohlenwasserstoffe und 0 bis 10 Gew.-% C<sub>4</sub>- Kohlenwasserstoffe, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Charge 1 bis 2, 5 Gew.-% Kohlenwasserstoffe, 15 bis 30 Gew.-% Methan, 30 bis 45 Gew.-% C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-% Azetylen und 20 bis 35 Gew.-% Äthylen, 15 bis 35 Gew.-% C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe, 1 bis 6 Gew.-% C<sub>4</sub>- Kohlenwasserstoffe und 1 bis 7 Gew.-% Benzin, enthält.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Charge ein Effluent einer Ethan-Dampfkrackung ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Verdünnungsmittel zumindest 25 Gew.-% an aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das genannte flüssige Verdünnungsmittel 50 bis 85 Gew.-% an aromatischen Kohlenwasserstoffen  
enthält.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der genannte Katalysator aus Palladium und zumindest einem weiteren Metall der Gruppe, die aus  
Gold und Silber besteht, enthält, wobei das Gemisch aus Palladium und zumindest einem weiteren zu-  
sätzlichen Metall auf zumindest einem Träger angeordnet ist, der der Gruppe angehört, die aus Alumi-  
umoxid und Siliciumdioxid besteht.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verhältnis zwischen dem Gewichtsatz des genannten flüssigen Verdünnungsmittels und  
dem gewichtsmäßigen Durchsatz der zu hydrierenden Charge) 0,5 bis 20 beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das genannte Verhältnis 1 bis 10 beträgt.
10. Verwendung des Verfahrens nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Herstellung von Äthylen  
sowie zur Herstellung von Benzin.

## Claims

1 Process for producing hydrogenated gasoline cut and pure ethylene from a normally gaseous hydrocar-  
bon feed containing at least ethylene, acetylene and from 1 to 20% by weight of a gasoline cut (hydrocarbons  
from C<sub>5</sub> to C<sub>9</sub>) comprising among others aromatic hydrocarbons and diolefins and/or styrene, said process in-  
cluding :

a) the selective hydrogenation of said feed in vapor form by contact with a catalyst consisting of at least  
supported palladium, in the presence of a liquid phase containing at least part of the hydrogenated gasoline  
cut, Condensed and recycled, said hydrogenation being carried out at a total pressure comprised between  
10 and 50 bars, a temperature comprised between 10 and 150°C, a space velocity expressed as volume  
flow rate of the cut to be hydrogenated per volume of catalyst and per hour comprised between 500 and  
20 000, a volume flow rate of the recycled liquid per volume of catalyst and per hour comprised between  
1 and 15, and a ratio of the weight flow rate of said liquid diluent to the weight flow rate of the feed to be  
hydrogenated comprised between 0,5 and 20,

b) the separation from the effluent from the hydrogenation step of a gaseous cut comprising hydrocarbons  
from C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> and a gasoline cut comprising hydrocarbons from C<sub>5</sub> to C<sub>9</sub>,

c) the recycle of a part of the gasoline cut to the hydrogenation reactor.

2. Process according to claim 1 wherein said hydrocarbon feed contains 0 to 6 % in weight of hydrogen,  
0 to 40 % in weight of methane, 25 to 80 % in weight of C<sub>2</sub> hydrocarbons, in particular 0.1 to 5 % in weight of  
acetylene and 15 to 75 % in weight of ethylene, 0 to 40 % in weight of C<sub>3</sub> hydrocarbons, 0 to 10 % in weight  
of C<sub>4</sub> hydrocarbons.

3. Process according to claim 1 wherein said hydrocarbon feed contains 1 to 2.5 % in weight of hydrogen,  
15 to 30 % in weight of methane, 30 to 45 % in weight of C<sub>2</sub> hydrocarbons, in particular 0.2 to 2 % in weight  
of acetylene and 20 to 35 % in weight of ethylene, 15 to 35 % in weight of C<sub>3</sub> hydrocarbons, 1 to 6 % in weight  
of C<sub>4</sub> hydrocarbons and 1 to 7 % in weight of gasoline.

4. Process according to one of claims 1 to 3 wherein said hydrocarbon feed is an effluent originating from  
an ethane steam cracker.

5. Process according to one of claims 1 to 4 characterized in that said liquid phase contains at least 25 %  
in weight of aromatic hydrocarbons.

6. Process according to claim 5 characterized in that said liquid phase contains 50 to 85 % in weight of  
aromatic hydrocarbons.

7. Process according to one of claims 1 to 6 wherein said catalyst consist of palladium and at least one  
additional metal chosen from the group formed by gold and silver, the mixture of palladium and at least one

additional metal being deposited on at least one support chosen from the group formed by alumina and silica.

8. Process according to one of claims 1 to 7 characterized in that the ratio of weight flow rate of said liquid phase to the weight flow rate of said feed to be hydrogenated is ranging from 0.5 to 20.

9. Process according to claim 8 characterized in that said ratio is ranging from 1 to 10.

5 10. Use of the process according to one of claims 1 to 9 for the production of ethylene and for the production of gasoline.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

