

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.08.02.

③③ Priorité : 31.08.01 FR 00111398.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.03.03 Bulletin 03/10.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : OLIVIER BOURBIGOU HELENE,
MAGNA LIONEL et MARTIN OLIVIA.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **PROCEDE POUR L'OLIGOMERISATION DES OLEFINES.**

⑤⑦ Un procédé d'oligomérisation des oléfines utilise comme catalyseur et comme solvant une composition comprenant au moins un acide de Bronsted, noté HB, dissous dans un milieu liquide ionique comprenant au moins un cation organique Q⁺ et un anion A⁻, cette composition étant telle que lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Bronsted sur le liquide ionique est inférieur à 1/ 1.

FR 2 829 132 - A1



La présente invention concerne l'oligomérisation des oléfines.

Il a été décrit et revendiqué dans la demande de brevet français déposée le 31 août 2001 sous le numéro d'enregistrement national 01/11 398 que l'addition d'au moins un acide de Brønsted, noté HB, dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique (milieu de type « sel fondu ») comprenant au moins un cation organique Q^+ et un anion A^- et dans laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1/1, conduit à des compositions liquides qui peuvent être utilisées comme catalyseurs et solvants pour des réactions de catalyse acide.

Dans cette demande de brevet, il était mentionné que la composition catalytique décrite pouvait être utilisée plus particulièrement dans l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, mais aussi dans l'oligomérisation des oléfines, la dimérisation de l'isobutène, l'alkylation de l'isobutane par les oléfines, l'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et l'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines.

La présente invention a pour objet d'illustrer le procédé d'oligomérisation des oléfines utilisant une telle composition catalytique.

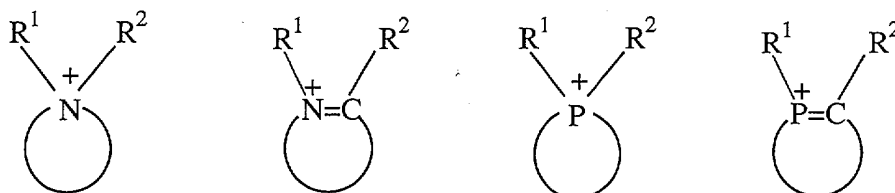
La composition catalytique servant de catalyseur et de solvant est décrite plus particulièrement dans la demande 01/11 398 comme comprenant au moins un acide de Brønsted, noté HB, dissous dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique (milieu de type « sels fondus ») de formule générale Q^+A^- , dans laquelle Q^+ représente un cation organique et A^- représente un anion et pour laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1/1, de préférence de 0,01/1 à 0,7/1.

Le milieu de type « sels fondus » dans lequel est dissous l'acide de Brønsted selon l'invention a pour formule générale Q^+A^- dans laquelle Q^+ représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et/ou un trialkylsulfonium et A^- représente tout anion connu comme étant non-coordinant et susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire au-dessous de 150 °C.

Les anions A^- utilisables dans le cadre de l'invention seront de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), fluorosulfonate,

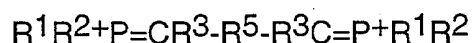
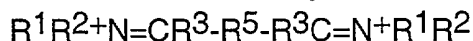
sulfates, phosphates, perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), perfluoroalkylsulfonamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle $N(CF_3SO_2)_2^-$), fluorosulfonamides, perfluoroalkylsulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle $C(CF_3SO_2)_3^-$) et carboranes.

Les ammonium et/ou phosphonium quaternaires utilisés selon l'invention, répondent de préférence aux formules générales $NR^1R^2R^3R^4+$ et $PR^1R^2R^3R^4+$, ou aux formules générales $R^1R^2N=CR^3R^4+$ et $R^1R^2P=CR^3R^4+$ où R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène à l'exception, pour $NR^1R^2R^3R^4+$, du cation NH_4^+ , de préférence un seul substituant représentant l'atome d'hydrogène, ou des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryle, alkaryle ou aralkyle, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone. Les ammonium et/ou phosphonium peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, R^1 et R^2 étant définis comme précédemment.

L'ammonium ou le phosphonium quaternaire peuvent également consister en un cation répondant à l'une des formules générales :



dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène.

Parmi les groupements R^1 , R^2 , R^3 et R^4 on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, secondaire butyle, tertiaire butyle, amyle, méthylène, éthylidène, phényle ou benzyle ; R^5 pourra être un groupement méthylène, éthylène, propylène ou phénylène.

Le cation ammonium et/ou phosphonium est choisi de préférence dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le butyl-3 méthyl-1

imidazolium, le diéthylpyrazolium, l'éthyl-3 méthyl-1 imidazolium, le pyridinium, le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium et le méthyléthylpyrrolidinium.

Les trialkylsulfonium utilisés selon l'invention ont pour formule générale
5 $SR^1R^2R^3+$, où R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles, alkaryles ou aralkyles, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemples des liquides ioniques utilisables selon l'invention, on peut
10 citer l'hexafluorophosphate de N-butylpyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthylpyridinium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le fluorosulfonate de pyridinium, l'hexafluorophosphate de triméthylphénylammonium, le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de
15 butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de triéthylsulfonium, le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de tributylhexylammonium, le trifluoroacétate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium et le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de butyl-3 di-méthyl-1,2 imidazolium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ils ont une fonction de catalyseur et de solvant.

20 Les acides de Brønsted utilisés selon l'invention sont définis comme étant des composés organiques acides susceptibles de donner au moins un proton. Ces acides de Brønsted ont pour formule générale HB, dans laquelle B représente un anion.

Les anions B sont de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborate,
25 tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), fluorosulfonate, sulfates, phosphates, perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), perfluoroalkylsulfonamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyle $N(CF_3SO_2)_2^-$), fluorosulfonamides, perfluoroalkylsulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle
30 $C(CF_3SO_2)_3^-$) et carboranes.

Les acides de Brønsted utilisés selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Dans la demande de brevet français déposée le 17 juin 2002 sous le numéro d'enregistrement 02/07 454, concernant la dimérisation de l'isobutène, il a été mentionné que, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted HB sur le liquide ionique Q^+A^- est inférieur à 1/1. Dans les exemples
5 illustrant le procédé de dimérisation de l'isobutène, on a utilisé, de façon encore plus préférée une composition catalytique selon la définition de l'invention telle que le rapport molaire de l'acide de Brønsted HB sur le liquide ionique Q^+A^- est de 0,001/1 à 0,1/1.

De façon préférée, dans la formule des acides de Brønsted utilisés selon la
10 présente invention, B représente un anion de même nature chimique que l'anion A^- présent dans le liquide ionique. Dans ce cas, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est également inférieur à 1/1, mais il est de préférence de 0,1/1 à 1/1.

La composition catalytique de l'invention peut comprendre en outre au
15 moins un acide de Lewis. Les acides de Lewis considérés sont ceux qui sont solubles dans les milieux ioniques. A titre d'exemples, on peut citer le tris-trifluorométhylsulfonate de scandium, tris-trifluorométhylsulfonate d'ytterbium, le tris(bis-trifluorométhanesulfonylamidure) de scandium, le trichlorure d'aluminium, le tétrachlorure de zirconium, le trichlorure de titane, le triphénylbore, le trifluorure
20 de bore et le pentafluorure d'antimoine.

Si on utilise un acide de Lewis, la concentration de cet acide de Lewis dans le liquide ionique n'est pas critique. Elle est avantageusement de 1 à 500 mmoles de composé acide de Lewis par litre de liquide ionique, de préférence de 2 à 200 mmoles par litre, et de manière plus préférée de 2 à 100, voire de 2 à 50 par litre.

25 Les composés entrant dans la composition catalytique utilisée dans le procédé de l'invention peuvent être mélangés dans un ordre quelconque. Le mélange peut se faire par une simple mise en contact suivie d'une agitation jusqu'à formation d'un liquide homogène. Ce mélange peut être fait en dehors du réacteur utilisé pour l'application catalytique ou dans ce réacteur.

30 Le procédé d'oligomérisation selon l'invention s'applique d'une manière générale aux oléfines de 4 à 20 atomes de carbone.

Le rapport volumique entre les réactifs et le sel liquide peut être compris entre 0,1/1 et 1000/1, de préférence entre 1/1 et 100/1. Il sera choisi de façon à obtenir les meilleures sélectivités.

La réaction peut être conduite en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu avec un ou plusieurs étages de réaction. A la sortie du réacteur, la phase organique contenant les produits de réaction est séparée.

5 Dans le procédé d'oligomérisation de l'invention, on peut ajouter à la composition catalytique un solvant organique comme un hydrocarbure aliphatique non ou partiellement miscible avec le liquide ionique qui permet une meilleure séparation des phases.

La température à laquelle on effectue la réaction d'oligomérisation va par exemple de -50 °C à 200 °C ; elle est avantageusement inférieure à 100 °C.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention, mais ils ne doivent en aucune manière en limiter la portée.

EXEMPLE 1 : Préparation du système catalytique [BMI][(CF₃SO₂)₂N]/HTF₂N (70/30 poids):

15 On a mélangé à température ambiante, sous atmosphère inerte, 6,42g (15,3 mmoles) de bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-1-méthyl-3-imidazolium ([BMI]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻) contenant 10 ppm d'eau - préparé à partir de chlorure de butyl-1-méthyl-3-imidazolium et de bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de lithium - avec 2,74 g (9,75 mmoles) d'acide bistriflylamidure (CF₃SO₂)₂NH. Le mélange est agité quelques minutes et conduit à une solution limpide contenant
20 29,91 % en poids d'acide.

EXEMPLE 2 : Oligomérisation isobutène/butène-1 avec la composition de l'Exemple 1

25 Dans un tube Fisher-Porter de volume 50 mL, muni d'un barreau magnétique et préalablement séché à l'étude et tiré sous vide, on introduit, sous atmosphère d'argon, 6 mL (soit 9,16g) du mélange préparé dans l'Exemple 1. Puis, on introduit, à température ambiante, 30 mL d'une charge liquide contenant 48,5 % d'isobutène, 48,2 % de butène-1 et 3,3 % de n-butane (standard interne). L'agitation est alors mise en route (temps zéro de la réaction). Le démarrage de la réaction se traduit par une augmentation de la température du système jusqu'à
30 52,9 °C. Après 35 minutes de réaction, l'agitation est arrêtée. La phase gazeuse est totalement récupérée et analysée par CPV (colonne PONA, isotherme 25 °C). 99,0 % de l'isobutène et 51,2 % de butène-1 de départ ont été convertis. La phase organique surnageante est séparée de la phase liquide ionique et traitée à la

soude (10N) pour éliminer les éventuelles traces d'acide. Après séchage sur MgSO_4 , la phase organique est analysée par CPV (avec l'heptane comme étalon externe). Cette phase est composée de 28,0 % de dimères, 51,3 % de trimères, 19,8 % de tétramères et 0,9 % de pentamères.

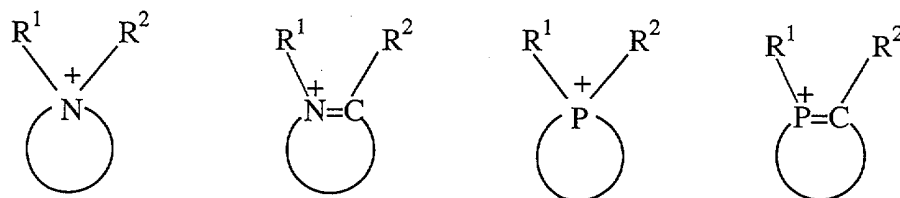
5 **EXEMPLE 3 : Réutilisation du système de l'Exemple 2**

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 2 est soutiré. On rajoute 30 mL d'une charge constituée de 48,5 % d'isobutène, 48,2 % de butene-1 et 3,3 % de n-butane. On opère comme dans l'Exemple 2. Après 48 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 97,8 %, celle du butene-1 de 19,7 %. Les produits de réaction sont à 32,5 % des dimères, 49,1 % des trimères, 16,0 % des tétramères et 2,4 % de pentamères.

10

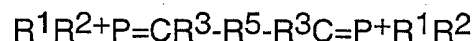
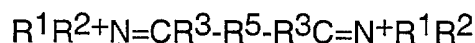
REVENDICATIONS

1. Procédé d'oligomérisation d'oléfines caractérisé en ce qu'il met en jeu une composition catalytique comprenant au moins un acide de Brønsted, noté HB, dissous dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique de formule générale Q^+A^- , dans laquelle Q^+ représente un cation organique et A^- représente un anion et pour laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1/1.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisée en ce que, dans la formule générale Q^+A^- , l'anion A^- est choisi parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, fluorosulfonate, sulfates, phosphates, perfluoroacétates, perfluoroalkylsulfonamides, fluorosulfonamides, perfluoroalkylsulfométhides et carboranes.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que, dans la formule générale Q^+A^- , Q^+ représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et/ou un trialkylsulfonium et A^- représente tout anion connu comme étant non-coordinant et susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire au-dessous de 150 °C.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le cation ammonium et/ou phosphonium quaternaire est choisi parmi :
 - les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires répondant à l'une des formules générales $NR^1R^2R^3R^4+$ et $PR^1R^2R^3R^4+$, ou à l'une des formules générales $R^1R^2N=CR^3R^4+$ et $R^1R^2P=CR^3R^4+$ où R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène à l'exception, pour $NR^1R^2R^3R^4+$, du cation NH_4^+ , un seul substituant représentant l'atome d'hydrogène, ou des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
 - les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires dérivés d'hétérocycles azotés ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, R^1 et R^2 étant définis comme précédemment ;

- 5 - les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires répondant à l'une des formules générales :



dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène.

- 10 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le cation ammonium et/ou phosphonium quaternaire est choisi dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le diéthylpyrazolium, l'éthyl-3 méthyl-1 imidazolium, le pyridinium, le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium et le méthyléthylpyrrolidinium.
- 15 6. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le cation trialkylsulfonium répond à la formule générale $SR^1R^2R^3+$, dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi l'hexafluorophosphate de N-butylpyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthyl pyridinium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le fluorosulfonate de pyridinium, l'hexafluorophosphate de triméthylphénylammonium, le bis-trifluorométhylsulfonamidure de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le bis-trifluorométhylsulfonamidure de triéthylsulfonium, le bis-trifluorométhylsulfonamidure de tributylhexylammonium, le trifluoroacétate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium et le bis-trifluorométhylsulfonamidure de butyl-3 di-méthyl-1,2 imidazolium.
- 25 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'anion B de l'acide de Brønsted est choisi parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkyl-
- 30

borates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, fluorosulfonate, sulfates, phosphates, perfluoroacétates, perfluoroalkylsulfonamides, fluorosulfonamides, perfluoroalkylsulfométhides et carboranes.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que, dans la
5 formule de l'acide de Brønsted, B représente un anion de même nature chimique que l'anion A⁻ présent dans le liquide ionique et le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est de 0,1/1 à 1/1.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'elle comprend en outre au moins un acide de Lewis soluble dans le liquide ionique.
- 10 11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que ledit acide de Lewis est choisi parmi le tris-trifluorométhylsulfonate de scandium, tris-trifluorométhylsulfonate d'ytterbium, le tris(bis-trifluorométhanesulfonylamidure) de scandium, le trichlorure d'aluminium, le tétrachlorure de zirconium, le trichlorure de titane, le triphénylbore, le trifluorure de bore et le pentafluorure d'antimoine.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11 caractérisé en ce que la concentration dudit acide de Lewis dans le liquide ionique est de 1 à 500 mmoles de composé acide de Lewis par litre de liquide ionique.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que l'on oligomérisé au moins une oléfine de 4 à 20 atomes de carbone.