

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.06.02.

③⑦ 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 : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

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

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCEDE POUR LA DIMERISATION DE L'ISOBUTENE.

⑤⑦ Un procédé de dimérisation de l'isobutène, pur ou en
mélange avec d'autres hydrocarbures, utilise comme cata-
lyseur et comme solvant une composition comprenant au
moins un acide de Bronsted, noté HB, dissous dans un mi-
lieu liquide ionique comprenant au moins un cation organi-
que 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 2 829 131 - A1



La présente invention concerne la dimérisation de l'isobutène, pur ou en mélange avec d'autres hydrocarbures.

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
5 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
10 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,
15 l'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et l'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines.

La présente invention a pour objet de décrire plus précisément et d'illustrer le procédé de dimérisation de l'isobutène (pur ou en mélange avec d'autres hydrocarbures) utilisant la composition catalytique dont la définition est rappelée
20 ci-dessus.

On sait que les dimères de l'isobutène (triméthyl-2,4,4-pentène-1 et -2) sont des intermédiaires intéressants pour la fabrication de différents produits ayant un intérêt commercial. A titre d'exemples, on peut citer les alcools supérieurs, les aldéhydes, les acides.

25 Le triméthyl-2,2,4-pentane peut être obtenu par hydrogénation des triméthylpentènes et constitue un additif recherché pour la reformulation des essences [absence de soufre, d'aromatique et d'oléfine, et faible volatilité s'ajoutent à un indice d'octane élevé : Indice d'Octane Moteur (RON) = Indice d'Octane Recherche (RON) = 100].

30 Ainsi, la dimérisation sélective de l'isobutène, suivie d'une hydrogénation des produits obtenus en triméthyl-2,2,4-pentane possédant un haut indice d'octane, constitue une voie intéressante qui permet

i) de remplacer le MTBE (Méthyl-Tert-Butyl-Ether : RON=118 ; MON=100), actuellement banni en Californie pour des raisons environnementales, et

ii) d'utiliser l'isobutène, issu des coupes C4 des procédés de craquage catalytique (FCC) ou craquage à la vapeur, matière première à la fabrication du MTBE.

La dimérisation (oligomérisation) de l'isobutène est une réaction exothermique catalysée par des acides. Différents acides ont été décrits dans la littérature tels que l'acide sulfurique, ou ses dérivés, les aluminés chlorés ou fluorés, les zéolithes, les silices-aluminés.... Cependant, les plus typiquement utilisés dans l'industrie sont l'acide phosphorique (généralement supporté ou "solid phosphoric acid" SAP) et les résines échangeuses d'ions ("ion exchange resins" IER, procédé SP-Isoéther licencié par Snamprogetti ou le procédé InAlk proposé par UOP).

La principale difficulté liée à ces procédés est l'obtention d'une bonne sélectivité en dimères. En effet, l'exothermicité de la réaction est souvent difficile à contrôler et entraîne la formation d'oligomères (essentiellement des oléfines en C12 et des oléfines en C16) obtenus par réactions parallèles à partir de l'isobutène. Ces oligomères ont des points d'ébullition trop élevés, et se trouvent en dehors, ou à la limite, des spécifications exigées pour les essences reformulées. Par ailleurs, ces oligomères contribuent à désactiver les catalyseurs.

Différents travaux dans la littérature décrivent certaines solutions pour minimiser la formation de ces oligomères.

Dans le cas des résines échangeuses d'ions (type Amberlyst-15 ou -35), l'utilisation d'un diluent (ou solvant) est souvent préconisée. La sélectivité en dimères dépend du choix de ce solvant. Les additifs les plus efficaces sont les alcools (US-A-5 877 372 ; US-A-4 100 220), qui conduisent à la co-production d'éthers, ou les éthers (dans US-A-4 447 668, le MTBE, l'ETBE, etc.). On peut citer les travaux de Snamprogetti (M. Marchionna and al. Catal. Today, 65 (2001) 397-403, GB 2 325 237) qui ont étudié l'influence de l'addition de MTBE ou de MeOH dans l'objectif de réutiliser les unités existantes de MTBE. Des sélectivités intéressantes en triméthylpentènes peuvent ainsi être atteintes mais à des conversions de l'isobutène souvent inférieures à 85 %.

La demande de brevet internationale WO-A-01/51 435 décrit un enchaînement de procédés dans lequel l'isobutène est produit par déshydratation de l'alcool *tert*-butylique. L'isobutène est dimérisé préférentiellement par une résine type Amberlyst A-15® en présence d'alcool *tert*-butylique (promoteur de sélectivité) et d'alcane (butane ou isobutane) comme diluant. La présence

d'alcool encombré défavorise la formation d'éther mais aussi diminue la vitesse de réaction.

5 La demande de brevet internationale WO-A-01/46 095 décrit un procédé pour fabriquer des isooctanes à partir d'une coupe C4 avec un catalyseur comprenant une zéolithe bêta qui permet de convertir sélectivement l'isobutène en présence de butènes (conversion butènes < 10 %). Cependant, les sélectivités en C8 décrites dans les exemples n'excèdent pas 60 %. Par ailleurs la durée de vie du catalyseur n'est pas décrite.

10 Tous les procédés décrits précédemment possèdent des limitations telles que des sélectivités en triméthylpentènes encore trop basses pour des conversions par passe élevées de l'isobutène, ce qui nécessite par exemple un recyclage de l'isobutène et augmente le coût du procédé. Les risques de désactivation prématurée du catalyseur par « encrassement » par les oligomères plus lourds ou par les impuretés contenues dans les charges existent et la durée
15 de vie des résines sulfoniques est en conséquence plus faible pour la production de triméthylpentènes que pour la synthèse du MTBE.

Les liquides ioniques non-aqueux de composition Q^+A^- ont fait l'objet de plusieurs revues (par exemple, T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, 2071). Ils trouvent de nombreuses applications comme solvants pour la catalyse par les
20 métaux de transition ou comme solvants d'extraction pour réaliser des extractions liquide-liquide. Leur utilisation comme solvants et catalyseurs acides a surtout été décrite pour les liquides ioniques de type organochloroaluminates acides, et appliquée à l'alkylation des hydrocarbures aromatiques (WO-A-95/21 806, WO-A-98/03 454, WO-A-00/41 809, EP-A-693 088, EP-A-576 323) à l'alkylation des
25 oléfines par l'isobutane (US-A-5 750 455) ou à la production de lubrifiants synthétiques (EP-A-791 643).

L'avantage de ces systèmes catalytiques liquides est qu'ils sont peu miscibles avec les produits de la réaction, ceux-ci pouvant ainsi être séparés par
30 décantation. La phase catalytique peut alors être recyclée et réutilisée, les consommations de catalyseur sont ainsi réduites. Cependant, ces systèmes possèdent encore des limitations. Par exemple, ces milieux ioniques organochloroaluminates sont sensibles à l'humidité. En présence de protons, le milieu ionique peut générer de l'acide chlorhydrique par réaction avec l' $AlCl_3$ potentiellement présent dans le milieu, ce qui peut entraîner la formation
35 d'impuretés organiques chlorés et contaminer les produits.

La demande de brevet internationale WO-A-00/16 902 décrit l'utilisation d'un liquide ionique, ne contenant pas d'acidité de Lewis, obtenu par réaction d'un composé azoté (par exemple une amine ou un ammonium quaternaire) avec un acide de Brønsted tel que le rapport de l'acide sur la base est supérieur ou égal à 1/1. Ces milieux sont utilisés pour catalyser l'alkylation du benzène avec le

5 décène-1.

Le procédé de dimérisation de l'isobutène de l'invention est donc défini d'une manière générale par l'utilisation d'une composition servant de catalyseur et de solvant comprenant au moins un acide de Brønsted noté HB, dissous dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique (milieu de type « sel fondu ») comprenant au moins d'un cation organique Q^+ et d'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, de préférence de 0,001/1 à 0,7/1.

10

L'utilisation selon l'invention des catalyseurs-solvants dans un procédé de dimérisation de l'isobutène présente un certain nombre d'avantages. La force de l'acide de Brønsted, qui dépend d'une part de sa rapidité à libérer un proton (équilibre de dissociation) et d'autre part de la force de solvation de ce proton par le milieu environnant, peut être ajustée en jouant sur la nature des anions A^- et des cations Q^+ constituant le liquide ionique. Il est ainsi possible d'ajuster le niveau d'acidité du milieu afin d'optimiser la sélectivité de la réaction de dimérisation de l'isobutène.

15

20

Par ailleurs, les produits formés (oléfines en C8) sont peu miscibles avec les liquides ioniques contenant l'acide de Brønsted. Ils peuvent être séparés par décantation et la phase catalytique peut être recyclée.

Le milieu de type « sels fondus » dans lequel est dissous l'acide de Brønsted HB 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 susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de 150 °C

25

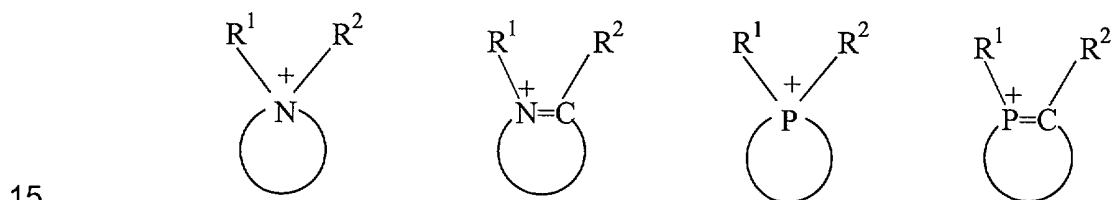
30

Les anions A^- considérés dans l'invention seront de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborates, tétraalkylborates, hexafluorophosphates, hexafluoroantimonates, les alkylsulfonates et les arylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate ou le tosylate), les perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), le fluorosulfonate, les sulfates, les phosphates, les

35

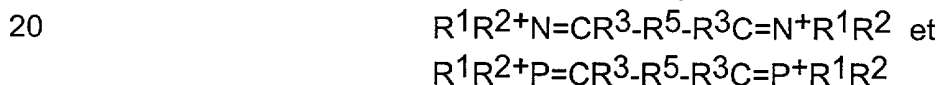
perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), les perfluoroalkylsulfonamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyl ($N(CF_3SO_2)_2^-$), les fluoro-sulfonamides, les perfluoroalkylsulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyl ($C(CF_3SO_2)_3^-$) et les carboranes.

- 5 Les ammonium et/ou phosphonium quaternaires considérés 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 du cation NH_4^+ et de préférence un seul substituant peut représenter l'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 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 peut également consister en un cation répondant à l'une des formules générales :



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

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

- 30 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.

5 Les trialkylsufonium considérés dans l'invention ont pour formule générale $SR^1R^2R^3+$ 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 ou alkényles, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

10 A titre d'exemples des sels utilisables, on peut citer 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-trifluorométhylsulfonylamidure de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de triéthylsufonium, 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 catalyseurs et de solvants.

20 Les acides de Brønsted 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.

25 Les anions B sont de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborates, tétraalkylborates, hexafluorophosphates, hexafluoroantimonates, les alkylsulfonates et les arylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate ou le tosylate), les perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), le fluorosulfonate, les sulfates, les phosphates, les perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), les perfluoroalkylsulfonylamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyl ($N(CF_3SO_2)_2^-$), les fluorosulfonylamides, les perfluoroalkylsulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle ($C(CF_3SO_2)_3^-$) et les carboranes.

Les acides de Brønsted peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

De façon préférée, dans la formule des acides de Brønsted utilisés, 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 inférieur à 1/1, de préférence de 0,01/1 à 0,7/1.

5 La composition catalytique utilisée dans le procédé de l'invention peut comprendre en outre au moins un acide de Lewis. Les acides de Lewis considérés sont ceux qui sont solubles dans les liquides 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 de bore et le pentafluorure d'antimoine.

10 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.

15 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.

20 Le procédé de dimérisation selon l'invention s'applique à l'isobutène pur ou en mélange avec d'autres hydrocarbures.

Les provenances de l'isobutène sont diverses. Cependant, les plus courantes sont la déshydrogénation de l'isobutane, la déshydratation de l'alcool tert-butylique. L'isobutène peut aussi provenir d'une coupe C4 de FCC ("Fluid Catalytic Cracking") ou de craquage à la vapeur.

25 Dans ce dernier cas, l'isobutène peut être utilisé en mélange avec les n-butènes, l'isobutane et le butane. Le procédé selon l'invention présente alors l'avantage supplémentaire de permettre de convertir sélectivement l'isobutène sans qu'on ait à le séparer des autres constituants de la coupe. Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la co-dimérisation isobutène-butène peut être limitée.

30 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 de dimérisation 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 réaction de dimérisation peut être réalisée en présence d'un alcool ou d'un éther.

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

La réaction de dimérisation peut être conduite en utilisant une technique de distillation réactive.

15 Les produits obtenus par la présente invention peuvent être transformés ultérieurement selon différentes réactions, telles que hydrogénation, hydroformylation, oxydation, éthérification, époxydation ou hydratation.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation du système catalytique BMI - $\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$

20 On a mélangé à température ambiante, sous atmosphère inerte, 8,50 g (6 mL) de triflorométhylsulfonate (triflate CF_3SO_3^-) de butyl-1 méthyl-3 imidazolium ($\text{BMI}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) contenant 25 ppm d'eau - préparé à partir de butyl-1-imidazole et de triflate de méthyle - avec 0,23 g (0,82 mmoles) d'acide bis-triflylamidure $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Le mélange est agité quelques minutes et conduit à une solution limpide contenant 2,7 % en poids d'acide.

25 Exemple 2 : Dimérisation de l'isobutène utilisant la composition catalytique de l'Exemple 1

30 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, la totalité du mélange préparé dans l'Exemple 1. Puis, on introduit, à température ambiante, 30 mL d'une charge liquide contenant 95 % d'isobutène et 5 % de n-butane. L'agitation est alors mise en route (temps zéro de la réaction). La réaction démarre. Après 52 minutes de réaction à 25 °C,

l'agitation est arrêtée. La phase gazeuse est totalement récupérée et analysée par CPV (colonne PONA isotherme 25 °C). 85 % de l'isobutène de départ a été converti. La phase organique surnageante est séparée de la phase liquide ionique et analysée par CPV (avec l'heptane comme étalon externe) après traitement à la soude (10N) pour éliminer les éventuelles traces d'acide et séchage sur MgSO_4 . Elle est composée de 83 % de triméthyl-2,4,4-pentènes, de 16 % de trimères (C12).

Exemple 3 : Préparation du système catalytique BMI - $\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

On a mélangé à température ambiante, sous atmosphère inerte, 8,50 g (6 mL) de triflorométhylsulfonate (triflate CF_3SO_3^-) de butyl-1 méthyl-3 imidazolium ($\text{BMI}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) contenant 25 ppm d'eau - préparé à partir de butyl-1-imidazole et de triflate de méthyle - avec 0,12 g (0,8 mmoles) d'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Le mélange est agité quelques minutes et conduit à une solution limpide contenant 1,4 % poids d'acide.

Exemple 4 : Dimérisation de l'isobutène utilisant la composition catalytique de l'Exemple 3

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, la totalité du mélange préparé dans l'Exemple 3. Puis, on introduit, à température ambiante, 30 mL d'une charge liquide contenant 95 % d'isobutène et 5 % de butane. L'agitation est alors mise en route (temps zéro de la réaction). La réaction démarre. Après 95 minutes de réaction à 25 °C, l'agitation est arrêtée. La phase gazeuse est totalement récupérée et analysée par CPV (colonne PONA isotherme 25 °C). 79 % de l'isobutène de départ a été converti. La phase organique surnageante est séparée de la phase liquide ionique et analysée comme dans l'Exemple 2. Elle est composée de 86 % de triméthyl-2,4,4-pentènes, de 14 % de trimères (C12).

Exemple 5 : Réutilisation du système de l'Exemple 4

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 4 est soutirée. On rajoute 30 mL d'une charge constituée de 95 % d'isobutène et 5 % de n-butane. On opère comme dans l'Exemple 4. Après 12 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 36 % et la sélectivité en dimères de 88 %.

Exemple 6 : Réutilisation du système de l'Exemple 5

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 5 est soutirée. On rajoute 30 mL d'une charge constituée de 95 % d'isobutène et 5 % de n-butane. On opère comme dans l'Exemple 4. Après 45 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 67 % et la sélectivité en dimères de 89 %.

Exemple 7 : Réutilisation du système de l'Exemple 6

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 6 est soutirée. On rajoute 30 mL d'une charge constituée de 95 % d'isobutène et 5 % de n-butane. On opère comme dans l'Exemple 4. Après 95 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 70 % et la sélectivité en dimères de 88 %.

Exemple 8 : Réutilisation du système de l'Exemple 7

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 7 est soutirée. On rajoute au mélange 30 mL d'une charge constituée de 95 % d'isobutène et 5 % de n-butane. On opère comme dans l'Exemple 4. Après 95 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 67 % et la sélectivité en dimères de 89 %.

Exemple 9 : Réutilisation du système de l'Exemple 8

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 8 est soutirée. On rajoute 30 mL d'une charge constituée de 95 % d'isobutène et 5 % de n-butane. On opère comme dans l'Exemple 4. Après 95 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 68 % et la sélectivité en dimères de 88 %.

Exemple 10 : Dimérisation d'un mélange isobutène-butène-1

On prépare un mélange identique à celui décrit dans l'Exemple 3. 8,50 g (6 mL) de ce mélange est injecté dans un tube de type Fisher-Porter. On introduit alors une charge liquide (30 mL) contenant 3.3 % de n-butane, 48,2 % de butène-1 et 48,5 % d'isobutène. On procède comme dans l'Exemple 4. Après 150 minutes de réaction, l'analyse de la phase gaz est réalisée par chromatographie en phase vapeur (CPV). La conversion de l'isobutène est de 86 % et la conversion du butène-1 en co-dimères est de 5,1 %. 0,7 % du butène-1 est isomérisé en butènes-2. La phase liquide est séparée et analysée.

Elle est constituée de 82 % de dimères, de 17 % de trimères et de 1 % de tétramères.

Exemple 11 : Réutilisation du sel de l'Exemple 10

5 L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 10 est soutiré. On rajoute 30 mL d'une charge identique à celle utilisée dans l'Exemple 10. Après 150 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 86 % et la conversion du butène-1 en co-dimères est de 2,9 %. 0,7 % du butène-1 est isomérisé en butènes-2. La phase liquide est séparée et analysée. Elle est constituée de 82 % de dimères, de 17 % de trimères et de 1 % de
10 tétramères.

Exemple 12 : Réutilisation du sel de l'Exemple 11

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 11 est soutiré. On rajoute 30 mL d'une charge identique à celle utilisée dans l'Exemple 10. Après 150 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de
15 84 % et la conversion du butène-1 en co-dimères est de 0,7 %. 0,6 % du butène-1 est isomérisé en butènes-2. La phase liquide est séparée et analysée. Elle est constituée de 85 % de dimères, de 14 % de trimères et de moins de 1 % de tétramères.

Exemple 13 : Réutilisation du sel de l'Exemple 12

20 L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 12 est soutiré. On rajoute 30 mL d'une charge identique à celle utilisée dans l'Exemple 10. Après 150 minutes de réaction, la conversion de l'isobutène est de 85 % et la conversion du butène-1 en co-dimères est de 0,7 %. 0,7 % du butène-1 est isomérisé en butènes-2. La phase liquide est séparée et analysée.
25 Elle est constituée de 86 % de dimères, de 13 % de trimères et de moins de 0,5 % de tétramères.

Exemple 14 : Préparation d'une composition BMI - $N(CF_3SO_2)_2/HN(CF_3SO_2)_2$

On a préparé 6 mL d'un liquide ionique bis-trifluorométhylsulfonylamidure de butyl-1-méthyl-3-imidazolium (BMI-NTf₂) par réaction d'un équivalent du sel de
30 lithium (LiNTf₂) avec le chlorure de butyl-1-méthyl-3-imidazolium dans l'eau comme décrit dans la littérature. A ce sel, on a rajouté 1 mg (0,004 mmole)

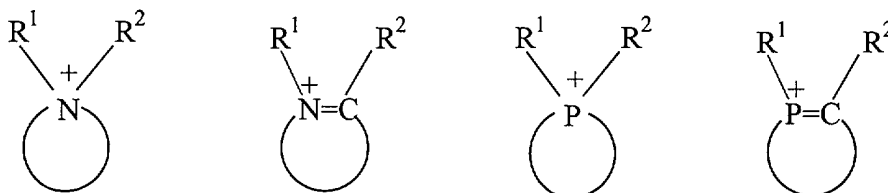
d'acide HNTf_2 . On a obtenu un liquide à température ambiante qui contient 0,01 % poids d'acide.

Exemple 15 : Dimérisation de l'isobutène utilisant le système catalytique BMI - $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ / $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$

- 5 Au mélange préparé dans l'Exemple 14 on ajoute 30 mL d'une charge liquide contenant 95 % d'isobutène et 5 % de butane (comme dans l'Exemple 2). L'agitation est alors mise en route (temps zéro de la réaction). La réaction démarre. Après 95 minutes de réaction à 25 °C, l'agitation est arrêtée. La phase gazeuse est totalement récupérée et analysée par chromatographie en phase
- 10 vapeur (CPV : colonne PONA isotherme 25 °C). 76 % de l'isobutène de départ a été converti. La phase organique surnageante est séparée. Elle est composée de 77 % de triméthyl-2,4,4-pentènes et de 20 % de trimères (C12).

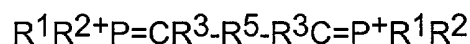
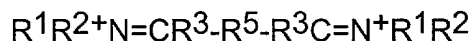
REVENDICATIONS

1. Procédé de dimérisation de l'isobutène 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 caractérisé 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, R¹ et R² étant définis comme précédemment ;

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



dans lesquelles R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R⁵ 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 SR¹R²R³⁺, dans laquelle R¹, R² et R³, 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, tétraalkylborates, 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 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 inférieur à 1/1.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est de 0,01/1 à 0,7/1.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'elle comprend en outre au moins un acide de Lewis soluble dans le liquide ionique.
12. Procédé selon la revendication 11 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 trétrachlorure de zirconium, le trichlorure de titane, le triphénylbore, le trifluorure de bore et le pentafluorure d'antimoine.
13. Procédé selon l'une des revendications 11 et 12 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.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 620317
FR 0207454

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,A	WO 00 16902 A (KEIM WILLI ;KORTH WOLFGANG (DE); WASSERSCHIED PETER (DE); BP CHEM) 30 mars 2000 (2000-03-30) * revendications 1-11 *	1-10	
A	US 5 082 956 A (MCCULLOUGH LAUGHLIN G ET AL) 21 janvier 1992 (1992-01-21) * revendications 5-7 *	11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 octobre 2002		Zuurdeeg, B	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0207454 FA 620317**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-10-2002**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0016902	A	30-03-2000	AU	6211399 A	10-04-2000
			WO	0016902 A1	30-03-2000
US 5082956	A	21-01-1992	AT	116977 T	15-01-1995
			AU	655171 B2	08-12-1994
			AU	7460491 A	10-10-1991
			BR	9106142 A	09-03-1993
			CA	2077660 A1	09-09-1991
			CN	1055359 A ,B	16-10-1991
			DE	69106697 D1	23-02-1995
			DE	69106697 T2	11-05-1995
			DK	518973 T3	20-03-1995
			EP	0518973 A1	23-12-1992
			ES	2066430 T3	01-03-1995
			GR	3015615 T3	30-06-1995
			JP	3070765 B2	31-07-2000
			KR	162101 B1	01-12-1998
			WO	9113882 A1	19-09-1991
			US	6342614 B1	29-01-2002
			US	6201138 B1	13-03-2001
			US	6201139 B1	13-03-2001
			US	6395912 B1	28-05-2002