

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/131184 A1

(43) Date de la publication internationale
4 octobre 2012 (04.10.2012)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 50/00 (2006.01) C07C 2/04 (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/000105

(22) Date de dépôt international :
23 mars 2012 (23.03.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1100971 31 mars 2011 (31.03.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP
ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; Direction Propriété
Industrielle, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil
Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CABIAC,
Amandine [FR/FR]; 4, place Raspail, F-69007 Lyon (FR).
LECOQ, Vincent [FR/FR]; 4, rue des Chapeliers, F-
69530 Brignais (FR). BAZER-BACHI, Delphine
[FR/FR]; 6, rue Raoul Follereau, F-69230 Saint Genis La-
val (FR).

(74) Mandataire : NGUYEN, Jean-Paul; IFP Energies Nou-
velles, Chef de Département - Propriété Industrielle, 1 & 4,

avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR THE OLIGOMERISATION OF AN OLEFINIC HYDROCARBON FEED USING A CATALYST COMPRISING A MATERIAL FROM THE FAMILY OF ZIFS OF THE SOD STRUCTURAL TYPE

(54) Titre : PROCÉDE D'OLIGOMERISATION D'UNE CHARGE HYDROCARBONÉE OLEFINIQUE UTILISANT UN CATALYSEUR COMPRENANT UN MATERIAU DE LA FAMILLE DES ZIF DE TYPE STRUCTURAL SOD

(57) Abstract : The invention relates to a method for the oligomerisation of an olefinic hydrocarbon feed containing olefinic hydrocarbon compounds having between 2 and 10 carbon atoms per molecule, in which the feed is brought into contact with a catalyst comprising at least one material having a zeolitic framework of SOD structural type belonging to the family of ZIFs containing an inorganic lattice of metal centres based on Zn²⁺ cations interconnected by organic imidazolate ligands substituted at position 2 with a methyl group.

(57) Abrégé : On décrit un procédé d'oligomérisation d'une charge hydrocarbonée oléfinique contenant des composés hydrocarbonés oléfiniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone par molécule, ledit procédé comprenant la mise en contact de ladite charge avec un catalyseur comprenant au moins un matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn²⁺ connectés entre eux par des ligands organiques imidazolates substitués en position 2 par un groupe méthyle.



WO 2012/131184 A1

PROCEDE D'OLIGOMERISATION D'UNE CHARGE HYDROCARBONEE OLEFINIQUE UTILISANT
UN CATALYSEUR COMPRENANT UN MATERIAU DE LA FAMILLE DES ZIF
DE TYPE STRUCTURAL SOD

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à tout procédé d'oligomérisation des oléfines permettant la production d'oléfines de plus haut poids moléculaire pour la production par exemple de solvants ou de carburants, en particulier la production d'essence et/ou de kérosène et/ou de gazole, à partir de charges oléfiniques légères contenant entre 2 et 10 atomes de carbone par molécule utilisant un catalyseur d'oligomérisation qui comprend au moins un matériau zéolithique appartenant à la famille des ZIF de type structural SOD.

Art Antérieur

Les procédés d'oligomérisation des oléfines légères destinés à la production d'oléfines de plus haut poids moléculaire sont largement utilisés dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie, dans le but de valoriser les oléfines légères par exemple en bases pour carburants de type essence, kérosène ou gazole, ou bien en solvants. Les réactions d'oligomérisation sont conduites en présence d'un catalyseur, le plus souvent un catalyseur solide. Les oléfines se combinent en dimères, trimères, tétramères, etc., le degré de polymérisation des oléfines dépendant du type de catalyseur utilisé et des conditions opératoires de température et de pression imposées. L'avantage du procédé d'oligomérisation, par rapport à d'autres procédés dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie conduisant à la même gamme de produits et bien connus de l'Homme du métier, réside dans le fait que les produits ainsi obtenus sont exempts de soufre et contiennent très peu de composés aromatiques. Les catalyseurs d'oligomérisation solides souvent cités dans la littérature sont des catalyseurs acides dont les exemples majeurs dans le domaine de l'oligomérisation d'oléfines légères sont des catalyseurs de type acide phosphorique imprégné sur support solide (par exemple US 2.913.506 et US 3.661.801), des silice-alumines (par exemple les brevets US 4.197.185, US 4.544.791 et EP 0.463.673), des zéolithes (par exemple les brevets US 4.642.404 et US 5.284.989) et, dans une moindre mesure, des hétéropolyanions (par exemple le brevet IN 170.903).

Depuis les années 1990, un intérêt particulier s'est manifesté pour des composés hybrides à matrice mixte organique-inorganique, aussi appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks) ou polymères de coordination. Les MOFs sont des solides cristallisés poreux dans lesquels les sous-réseaux de cations métalliques (dimères, trimères, tétramères, chaîne, plan) sont connectés entre eux par des molécules organiques servant de ligands multidentates pour former une structure cristalline bi- ou tridimensionnelle.

Une sous-famille des MOFs est constituée par la famille des ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework en anglais ou composés imidazolates à charpente zéolithique) dont la structure et la préparation sont décrites, par exemple, dans le document US 2007/202038 A1.

Les ZIF sont formés d'assemblages d'unités tétraédriques qui sont constituées d'un cation bivalent M^{2+} (Zn^{2+} ou Co^{2+}) au centre du tétraèdre et de quatre imidazolates Im^- aux sommets du tétraèdre. Les tétraèdres sont connectés entre eux par les sommets, c'est-à-dire que chaque imidazolate est partagé entre deux tétraèdres. Les unités $M^{2+}(Im^-)_{4/2}$ sont analogues aux unités $SiO_{4/2}$ dans les zéolithes et l'angle M-Im-M est proche de l'angle Si-O-Si dans une zéolithe. Par conséquent, des structures ZIF sont obtenues avec la même topologie ou type structural que les zéolithes. La longueur de la liaison Im-M-Im étant plus grande que celle de la liaison O-Si-O, la taille des pores et le volume poreux d'un solide ZIF peuvent être plus grands que ceux de la structure zéolithique analogue, sous conditions que les pores du solide ZIF ne soient pas bouchés par des ligands organiques.

Les solides ZIF sont connus pour avoir déjà été utilisés comme agent de séparation pour la séparation de composés présents dans un mélange gazeux. En particulier, la demande de brevet WO 2008/140788 enseigne l'utilisation du ZIF-8 pour la séparation de CO_2 présent dans un mélange CO_2/CH_4 et CO_2/CO . Le solide ZIF-8, dont le centre métallique est le cation Zn^{2+} et le ligand organique est le 2-méthylimidazolate, possède la topologie ou type structural SOD.

Résumé et intérêt de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé d'oligomérisation d'une charge hydrocarbonée oléfinique contenant des composés hydrocarbonés oléfiniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone par molécule, ledit procédé comprenant la mise en contact de ladite charge avec un catalyseur comprenant au moins un matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par des ligands organiques imidazolates substitués en position 2 par un groupe méthyle. Plus précisément, ledit matériau est connu sous l'appellation ZIF-8.

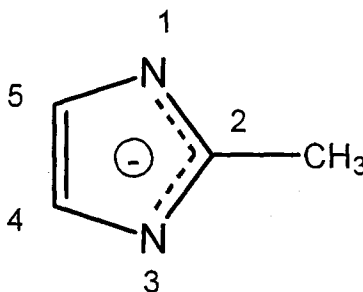
Il a été découvert, de manière surprenante, que ledit catalyseur comprenant au moins ledit matériau ZIF-8, mis en œuvre dans un procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique contenant des molécules hydrocarbonées oléfiniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone par molécule, est un catalyseur actif. En particulier, ledit catalyseur permet la conversion de ladite charge oléfinique pour conduire à la production d'oligomères pouvant être facilement

intégrés dans une coupe essence et/ou kérosène et/ou gazole. Le procédé selon l'invention présente une sélectivité élevée envers les oligomères recherchés, c'est-à-dire ceux ayant une température d'ébullition supérieure à 50.

5 Description détaillée de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé d'oligomérisation d'une charge hydrocarbonée oléfinique contenant des composés hydrocarbonés oléfiniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone par molécule, ledit procédé comprenant la mise en contact de ladite charge avec un catalyseur comprenant au moins un matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par des ligands organiques imidazolates substitués en position 2 par un groupe méthyle.

15 Le procédé d'oligomérisation de l'invention se caractérise en ce que ledit catalyseur comprend un matériau à charpente zéolithique de type structural SOD et appartenant à la famille des ZIF contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de zinc connectés entre eux par des ligands organiques imidazolates substitués en position 2 par un groupe méthyle. Plus précisément, chacun desdits ligands organiques est un composé aromatique hétérocyclique, chargé négativement, contenant deux atomes d'azote séparés par un atome de carbone portant un substituant méthyle $-CH_3$. La formule développée d'un tel ligand substitué en position 2 par un groupe $-CH_3$, est donnée ci-dessous.



25 Ledit matériau présent dans le catalyseur utilisé dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention présente une composition chimique ayant pour motif de base $Zn[N-(CH=CH)-N-C-CH_3]_2$, noté de manière simplifiée sous la forme $Zn[Im-CH_3]_2$ où Im représente le ligand imidazolate. Ledit matériau est connu sous le nom ZIF-8.

La structure et la synthèse du ZIF-8 sont décrites en détail dans la demande de brevet US
30 2007/202038 A1, ainsi que dans les documents Park et al., PNAS 2006, 103, p. 10186-

10191 et Huang et al., Angew. Chemie Int. Ed. 2006, 45, 1557. Ledit solide ZIF-8 présent dans le catalyseur d'oligomérisation utilisé dans le procédé selon l'invention présente une structure tridimensionnelle dans laquelle le réseau inorganique formé de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} jouant le rôle de connecteurs sont liés entre eux par des ligands 2-méthylimidazolate ($Im-CH_3$) pour obtenir la stoechiométrie $Zn(Im-CH_3)_2$. Ledit solide ZIF-8 appartient au système cristallographique cubique, le groupe d'espace est I-43m et le paramètre de maille ($a = b = c$) est 17,0 +/- 0,2 Å. Selon le mode de synthèse employé pour la préparation du solide ZIF-8, la surface spécifique dudit solide ZIF-8 varie dans une gamme située entre 800 et 2000 m^2/g , de préférence entre 1000 et 2000 m^2/g . Ledit solide ZIF-8 présente une porosité très majoritairement microporeuse. Il comprend des cages d'un diamètre d'environ 1,16 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), lesquelles sont connectées entre elles dans les trois dimensions de l'espace via une ouverture d'environ 0,34 nm de diamètre.

Le catalyseur utilisé dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention est soit constitué intégralement dudit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD soit comprend, outre ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD, au moins un liant inorganique. Ledit liant inorganique est avantageusement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, les argiles, la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium et le charbon.

Le catalyseur utilisé dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention se présente avantageusement sous la forme d'extrudés, par exemple d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée. La mise en forme du catalyseur d'oligomérisation est réalisée selon des méthodes classiques connues de l'Homme du métier. Après mise en forme, le catalyseur d'oligomérisation est avantageusement soumis à au moins une étape de post-traitement thermique, de préférence une étape de séchage et/ou de calcination. Selon le mode consistant à utiliser un catalyseur intégralement constitué dudit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD, ledit catalyseur est avantageusement soumis à au moins une étape de séchage réalisée à une température comprise entre 100 et 200°C. Dans le cas où le procédé selon l'invention est mis en œuvre en présence d'un catalyseur mis en forme avec un liant, ledit catalyseur est avantageusement soumis à la fois à une étape de séchage et une étape de calcination laquelle est réalisée à une température préférentiellement comprise entre 100 et 500°C, de préférence entre 100 et 400°C.

Le procédé selon l'invention est un procédé d'oligomérisation des oléfines permettant la production de carburant, par exemple la production d'essence et/ou de kérosène et/ou de gazole, à partir d'une charge oléfinique légère contenant des composés hydrocarbonés oléfiniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone par molécule, de préférence de 2 à 8 atomes de carbone par molécule, utilisant un catalyseur d'oligomérisation comprenant au moins un matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par des ligands organiques imidazolates substitués en position 2 par un groupe méthyle. La charge employée dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention contient de 20% à 100% en poids, et de préférence de 25% à 100% en poids d'oléfiniques. Les oléfines présentes dans la charge hydrocarbonée oléfinique peuvent provenir par exemple d'une unité de craquage catalytique et/ou d'une unité de vapocraquage et/ou d'une unité de déshydrogénation de paraffines et/ou d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch et/ou d'une unité de déshydratation polymérisante de méthanol en eau et oléfines légères et/ou de toutes autres sources conduisant à la production d'oléfiniques légères.

La charge hydrocarbonée oléfinique envoyée dans le réacteur d'oligomérisation utilisé pour la mise en œuvre du procédé d'oligomérisation de l'invention, contenant le catalyseur comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD, à savoir le matériau ZIF-8, est de préférence débarrassée d'impuretés, telles que par exemple l'eau, les dérivés soufrés, les dérivés azotés basiques, avant d'être introduite dans le réacteur d'oligomérisation.

La charge hydrocarbonée oléfinique peut être une coupe C4 oléfinique, qui comprend habituellement à plus de 90% poids de l'isobutane, du n-butane, du 1-butène, des 2-butènes, de l'isobutène et éventuellement une petite quantité de butadiène. Le butadiène est généralement éliminé en amont de l'oligomérisation par un procédé d'hydrogénation sélective.

La charge hydrocarbonée oléfinique peut être également une coupe C3-C4 oléfinique. La composition de la coupe C3-C4 oléfinique est très variable selon sa provenance. Elle peut comprendre entre environ 20 et 50% poids de propylène et propane, entre environ 50 et 80% poids de l'isobutane, du n-butane, du 1-butène, des 2-butènes, de l'isobutène et éventuellement une petite quantité de butadiène. Le butadiène est généralement éliminé en amont de l'oligomérisation par un procédé d'hydrogénation sélective.

La charge hydrocarbonée oléfinique peut encore être une coupe C3 oléfinique. Elle comprend habituellement au moins 90% poids de propylène et de propane.

5 La charge hydrocarbonée oléfinique peut être aussi une coupe C5 oléfinique. La composition de la coupe C5 oléfinique est très variable selon sa provenance. Elle comprend avantagement entre 30 et 80% poids de C5 oléfinique, entre 1 et 20% poids de C6 oléfinique et entre 1 et 20 % poids de C4 oléfinique.

10 La charge hydrocarbonée oléfinique peut encore être une coupe provenant d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch réalisant la transformation du gaz de synthèse en paraffines et oléfines. L'effluent issu d'une telle unité est avantagement employé comme charge hydrocarbonée oléfinique dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention. La composition d'un tel effluent est très variable selon les conditions opératoires du procédé. Ainsi une charge issue d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch comprend avantagement entre 10
15 et 95% poids d'oléfines contenant entre 2 et 10 atomes de carbone.

La mise en contact de ladite charge hydrocarbonée oléfinique avec ledit catalyseur pour la mise en œuvre dudit procédé d'oligomérisation selon l'invention est avantagement précédée d'une activation dudit catalyseur à une température comprise entre 150 et 300°C
20 pendant une durée comprise entre 2 et 12 heures. L'activation est avantagement réalisée en présence d'un gaz inerte, par exemple l'azote.

Conformément à l'invention, l'exothermicité de la réaction d'oligomérisation peut être gérée par un recyclage d'au moins une partie de l'effluent non-converti, qui contient en particulier
25 les paraffines qui n'ont pas été transformées lors de la réaction, vers le réacteur d'oligomérisation et/ou par dilution de la charge par un ajout de paraffines provenant d'une autre source, lesdites paraffines étant de même poids moléculaire et/ou plus lourdes que la charge oléfinique, lesdites paraffines étant aliphatiques ou cycliques.

30 Dans tous les cas de procédés conduisant à la formation d'essence et/ou de kérosène et/ou de gazole et/ou plus généralement d'une coupe oléfinique avec un point d'ébullition commençant à une température supérieure à 50°C, les coupes oléfiniques obtenues en sortie du procédé peuvent éventuellement être hydrogénées, partiellement ou totalement.

35 Ledit procédé d'oligomérisation est préférentiellement mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : la pression totale est comprise entre 0,1 et 20 MPa et

préférentiellement entre 0,2 et 7 MPa, la température est comprise entre 30°C et 600°C et préférentiellement entre 40°C et 400°C, la pph correspondant à la masse de charge par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,01 et 100 h⁻¹ et préférentiellement entre 0,05 et 20 h⁻¹.

5

Selon l'invention, le procédé d'oligomérisation correspond à une addition limitée à essentiellement 2 à 10 monomères ou molécules de base, préférentiellement 2 à 8 monomères ou molécules de base, lesdits monomères étant des oléfines.

10 Modes de réalisation du procédé d'oligomérisation de l'invention

Premier mode de réalisation : oligomérisation sélective

Selon ledit premier mode de réalisation, on met en contact une coupe C4 oléfinique avec le
15 catalyseur comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF, plus précisément ledit matériau ZIF-8, de manière à limiter la conversion globale des n-butènes à moins de 10% poids, de manière préférée à moins de 5% poids, alors que plus de 90% poids de la quantité d'isobutène est convertie, de préférence plus de 95% poids. L'isobutène est converti à plus de 90% poids en dimères et
20 trimères. Ensuite l'effluent d'oligomérisation est soumis à une distillation de telle sorte qu'une des fractions récupérées (effluent léger) contient à plus de 90% poids du butane, de l'isobutane et les butènes qui n'ont pas réagi lors de l'oligomérisation, une partie au moins de cette fraction alimentant ensuite par exemple une unité d'alkylation ou une unité d'hydratation, alors que l'autre fraction constituée des oligomères obtenus est utilisée
25 comme base essence, éventuellement après hydrogénation partielle ou totale.

Le mode de réalisation du procédé d'oligomérisation décrit ci-dessus correspond au mode de réalisation dit d'"oligomérisation sélective" dans lequel l'isobutène est majoritairement converti.

30

Conformément audit premier mode de réalisation du procédé d'oligomérisation de l'invention, la réaction d'oligomérisation est effectuée à une température comprise entre 30°C et 300°C, sous une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,05 et 5 h⁻¹. De préférence la
35 température est comprise entre 40°C et 160°C et la pression entre 2 et 7 MPa, de façon à s'assurer que la réaction s'effectue en phase liquide, ou au moins en phase homogène

(c'est-à-dire entièrement en phase liquide ou entièrement en phase gazeuse), et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure (pph) est comprise de préférence entre 0,1 et 2,5 h⁻¹.

- 5 La technologie du réacteur d'oligomérisation peut être un lit fixe, un lit fluidisé ou un lit circulant. La technologie préférée est une mise en œuvre en lit fixe.

De manière préférée, les oligomères ainsi obtenus sont réinjectés dans un réacteur d'oligomérisation supplémentaire contenant par exemple le catalyseur d'oligomérisation
10 comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF, plus précisément ledit matériau ZIF-8, de façon à augmenter la longueur de chaîne des oligomères et atteindre ainsi la coupe kérosène et / ou la coupe gazole ou plus généralement une coupe oléfinique avec un point d'ébullition commençant à une température au moins supérieure à 150°C.

15 De manière avantageuse, l'effluent léger d'oligomérisation, c'est-à-dire la coupe C4, peut être introduit dans un réacteur d'isomérisation visant à isomériser une partie du 1-butène non-converti en 2-butène, de façon à se rapprocher de l'équilibre thermodynamique. Les autres constituants de l'effluent ne sont alors pas convertis de façon significative durant
20 l'étape d'isomérisation. La conversion du 1-butène en 2-butène est très utile si la fraction C4 ainsi obtenue en sortie du réacteur d'isomérisation peut ensuite être introduite dans un réacteur d'alkylation aliphatique sur acide fluorhydrique, les produits obtenus par alkylation du 2-butène avec l'isobutane ayant un meilleur indice d'octane que l'alkylat obtenu à partir du 1-butène.

25 Étant donné la forte exothermicité de la réaction d'oligomérisation, la quantité d'isobutène dans la charge hydrocarbonée alimentant le réacteur d'oligomérisation est de préférence inférieure à 35% poids, de manière encore plus préférée inférieure à 15% poids, ladite quantité étant éventuellement obtenue en diluant la charge, par exemple avec du butane ou
30 de l'isobutane ou du raffinat de l'unité d'oligomérisation.

Deuxième mode de réalisation

Selon ledit deuxième mode de réalisation, on met en contact une coupe C4 oléfinique ou une
35 coupe C3-C4 oléfinique avec le catalyseur d'oligomérisation comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF, plus

précisément ledit matériau ZIF-8, de manière à ce qu'une partie des butènes contenus dans la charge hydrocarbonée soit convertie en dimères ou trimères, utilisés ensuite comme base essence. Conformément audit deuxième mode de réalisation du procédé de l'invention, moins de 80% poids des butènes sont convertis et au moins 80% poids, de préférence au moins 90% poids de l'isobutène sont convertis. Ce procédé permet de produire une quantité maximale d'essence tout en minimisant la quantité de kérosène et de gazole formée.

Dans le réacteur d'oligomérisation utilisé pour la mise en œuvre dudit deuxième mode de réalisation, la température se situe entre 40°C et 250°C, de préférence entre 50°C et 200°C, et la pression se situe entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,1 et 6 MPa, et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,05 et 5 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 2,5 h⁻¹. La technologie du réacteur peut être un lit fixe, un lit fluidisé ou un lit circulant. La technologie préférée met en œuvre un lit fixe.

Une variante dudit deuxième mode de réalisation du procédé de l'invention consiste à utiliser comme charge une charge oléfinique dans laquelle l'isobutène a été au préalable éliminé en partie ou totalement, par exemple en utilisant en amont de l'unité d'oligomérisation une unité d'éthérification en faisant réagir sélectivement l'isobutène avec un alcool, par exemple le méthanol ou l'éthanol, sans convertir le n-butène, ou bien en utilisant en amont de l'unité d'oligomérisation une unité d'oligomérisation sélective telle que celle décrite plus haut dans ledit premier mode de réalisation. Les oligomères produits présentent alors moins de branchements que ceux obtenus par traitement de la coupe complète incluant l'isobutène.

Troisième mode de réalisation

Un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention consiste à soumettre une coupe C4 oléfinique, contenant éventuellement des traces de propylène, à une oligomérisation de telle sorte que la majeure partie des butènes contenus dans la charge soit convertie en dimères ou trimères, utilisés ensuite comme base essence. Conformément audit troisième mode de réalisation du procédé de l'invention, au moins 90% poids des 1-butène, au moins 80% poids des 2-butènes, au moins 97% poids de l'isobutène et au moins 80% poids du propylène sont convertis. Ledit troisième mode de réalisation du procédé de l'invention permet de produire une quantité maximale d'essence sans fabriquer de kérosène ou de gazole.

35

La coupe C4 oléfinique comprend habituellement de l'isobutane, du n-butane, du 1-butène, du 2-butène, de l'isobutène et éventuellement une petite quantité de butadiène. Le butadiène est généralement éliminé en amont de l'oligomérisation par un procédé d'hydrogénation sélective, pour éviter des réactions de polymérisation qui rendraient le catalyseur inactif.

5

Ledit procédé mis en œuvre conformément audit troisième mode de réalisation comprend les étapes suivantes :

- une première étape d'oligomérisation : on traite une coupe C4 oléfinique, dans un premier réacteur d'oligomérisation dans lequel la conversion globale des n-butènes contenus dans la charge est inférieure à 45% poids et la conversion de l'isobutène est supérieure à 80% poids, de préférence supérieure à 85% poids, les oligomères obtenus étant des dimères et trimères à plus de 80% poids,

10

- on envoie l'effluent de la première étape d'oligomérisation dans une colonne de fractionnement de façon à récupérer une première fraction contenant l'isobutène et les n-butènes non-convertis et une deuxième fraction consistant à 90% poids en dimères et trimères de la réaction d'oligomérisation,

15

- une deuxième étape d'oligomérisation : ladite première fraction récupérée est introduite dans un deuxième réacteur d'oligomérisation dans lequel les oléfines sont converties en grande partie en dimères et trimères, c'est-à-dire qu'au moins 50% poids des n-butènes sont convertis, de préférence au moins 75% poids du 1-butène et au moins 55% poids du 2-butène sont convertis et,

20

- on envoie l'effluent de la deuxième étape d'oligomérisation dans la colonne de fractionnement associée au premier réacteur d'oligomérisation ou dans une deuxième colonne pour séparer l'essence ou le kérosène ou le gazole des composés en C4 non-convertis.

25

Dans les réacteurs d'oligomérisation, la température se situe entre 40°C et 250°C, de préférence entre 45°C et 200°C, et la pression se situe entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,1 et 6 MPa, et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure se situe entre 0,05 et 5 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 2,5 h⁻¹. La technologie du réacteur peut être un lit fixe, un lit fluidisé ou un lit circulant. De préférence la technologie est un lit fixe.

30

De préférence, dans le deuxième réacteur d'oligomérisation, les conditions opératoires sont plus sévères que dans le premier réacteur.

35

Ledit troisième mode de réalisation du procédé de l'invention peut être appliqué à une charge C3-C4 oléfinique.

Conformément audit troisième mode de réalisation, ladite première étape d'oligomérisation et ladite deuxième étape d'oligomérisation sont réalisées en présence dudit catalyseur comprenant au moins ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD, à savoir ledit matériau ZIF-8, ledit catalyseur étant chargé dans chacun desdits premier et deuxième réacteurs d'oligomérisation.

10 *Quatrième mode de réalisation*

Selon ledit quatrième mode de réalisation, on met une coupe C4 oléfinique ou une coupe C3-C4 oléfinique en contact avec le catalyseur d'oligomérisation comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF, plus précisément ledit matériau ZIF-8, de telle sorte que la majeure partie des butènes contenus dans la charge soit convertie, de façon à former une base essence, une base kérosène et une base gazole. Conformément audit quatrième mode de réalisation du procédé de l'invention, au moins 90% poids des 1-butène, au moins 80% poids des 2-butènes et au moins 97% poids de l'isobutène sont convertis. La coupe C4 oléfinique comprend habituellement essentiellement de l'isobutane, du n-butane, du 1-butène, du 2-butène, de l'isobutène et éventuellement une petite quantité de butadiène. La coupe C3-C4 oléfinique comprend en outre du propane et du propylène dans les proportions données plus haut dans la présente description.

25 Dans le réacteur d'oligomérisation, la température se situe entre 60°C et 250°C, de préférence entre 100°C et 200°C, et la pression se situe entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,1 et 6 MPa, et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,05 et 5 h⁻¹, de préférence entre 1 et 2,5 h⁻¹. La technologie du réacteur peut être un lit fixe, un lit fluidisé ou un lit circulant. De préférence la technologie est un lit fixe.

Cinquième mode de réalisation

35 Selon ledit cinquième mode de réalisation, on met une coupe C3 oléfinique en contact avec ledit catalyseur d'oligomérisation comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF, plus précisément ledit matériau ZIF-8, de

telle sorte que la majeure partie du propylène contenu dans la charge soit convertie, c'est à dire qu'au moins 80% poids du propylène contenu dans la charge sont convertis, de façon à former une base essence, une base kérosène et une base gazole. La coupe C3 oléfinique comprend habituellement au moins 90% poids de propylène et de propane.

5

La réaction d'oligomérisation est effectuée à une température entre 30°C et 300°C, sous une pression entre environ 0,1 et 20 MPa et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,05 et 5 h⁻¹. De préférence la température se situe entre 40°C et 160°C, et la pression entre 2 et 7 MPa, la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise de préférence entre 0,1 et 2,5 h⁻¹. La technologie du réacteur peut être un lit fixe, un lit fluidisé ou un lit circulant. La technologie préférée est une mise en œuvre en lit fixe.

10

Sixième mode de mode de réalisation

15

Selon ledit sixième mode de réalisation, on met une coupe oléfinique contenant des oléfines ayant au moins quatre atomes de carbone, par exemple une coupe provenant d'un procédé FCC (craquage catalytique en lit fluidisé), en contact avec ledit catalyseur d'oligomérisation comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF, plus précisément ledit matériau ZIF-8, de telle sorte que la majeure partie des oléfines contenant au moins quatre atomes de carbone contenues dans la charge soit convertie, c'est à dire qu'au moins 70% poids des oléfines contenues dans la charge sont converties, de façon à former une base essence, une base kérosène ou une base gazole.

20

La réaction d'oligomérisation est effectuée à une température entre 30°C et 300°C, sous une pression entre environ 0,1 et 20 MPa et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,05 et 5 h⁻¹. De préférence la température se situe entre 40°C et 160°C, et la pression entre 2 et 7 MPa, la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise de préférence entre 0,1 et 2,5 h⁻¹. La technologie du réacteur peut être un lit fixe, un lit fluidisé ou un lit circulant. La technologie préférée est une mise en œuvre en lit fixe. Le mode de transformation mettant en œuvre un schéma de recycle peut être également utilisé.

25

30

Septième mode de mode de réalisation

Selon ledit septième mode de réalisation, on met une coupe oléfinique contenant un mélange d'oléfines ayant de trois à dix atomes de carbone, par exemple une coupe

35

provenant d'une unité de craquage catalytique, d'une unité de vapocraquage, d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch, en contact avec ledit catalyseur d'oligomérisation comprenant ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF, plus précisément ledit matériau ZIF-8, de telle sorte qu'une partie des oléfines contenant
5 de trois à dix atomes de carbone contenues dans la charge soit convertie de façon à former une base essence, une base kérosène ou une base diesel. De manière préférée les oléfines contenues dans ledit mélange d'oléfines ayant de trois à dix atomes de carbone sont des oléfines linéaires.

La réaction d'oligomérisation est effectuée à une température entre 30°C et 300°C, sous une
10 pression entre environ 0,1 et 20 MPa et la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,05 et 5 h⁻¹. De préférence la température se situe entre 40°C et 160°C, et la pression entre 2 et 7 MPa, la masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure est comprise de préférence entre 0,1 et 2,5 h⁻¹. La technologie du réacteur peut être un lit fixe, un lit fluidisé ou un lit circulant. La
15 technologie préférée est une mise en œuvre en lit fixe. Le mode de transformation mettant en œuvre un schéma de recycle peut être également utilisé.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

20 Exemple 1 : préparation d'un catalyseur C1 à base du matériau ZIF-8.

Une solution de 2-méthylimidazole (32,21 g (Aldrich, 99%) dans 500 mL de MeOH) est introduite sous agitation à une solution de Zn(OH)₂ (19,52 g (95%, International Laboratory) dans 2,5 litres d'eau ammoniaquée (25%)). Après précipitation du solide, celui-ci est filtré et
25 lavé au moyen d'un mélange H₂O/MeOH (1:1 vol:vol). Le solide est enfin séché à 200°C pendant 12 heures.

On obtient ainsi le matériau ZIF-8 sous forme de poudre. Il est mis en forme par extrusion de manière à obtenir le catalyseur C1 sous forme d'extrudés.

30 Exemple 2 : évaluation catalytique du catalyseur C1 dans un procédé d'oligomérisation d'oléfines légères C5/C6 (septième mode de réalisation)

Une coupe C5/C6 oléfinique issue d'une unité de craquage catalytique est séchée sur un tamis moléculaire de type 13X pour éliminer les traces d'impuretés et d'eau. La composition de la charge à l'issue de ce traitement est rapportée dans le tableau 1.

5 Tableau 1 : composition de la charge d'oligomérisation

Composés	Teneur (% pds.)
oléfines C5	44,6
paraffines C5	29,3
oléfines C6	8,9
paraffines C6	17,2

Le catalyseur C1 est chargé dans un réacteur en lit fixe et testé pour la réaction d'oligomérisation de la charge C5/C6 décrite dans le tableau 1. Le catalyseur est activé *in situ* avant la réaction d'oligomérisation sous N₂ à 200°C pendant 6 heures.

10 Au cours du test catalytique, la pression totale dans le réacteur est maintenue à 15 bar. La température varie de 70°C à 110°C. La masse de charge hydrocarbonée par masse de catalyseur et par heure (PPH) est égale à 0,60. Le catalyseur C1 est testé à deux températures : d'abord à 70°C puis à 100°C.

15 Les performances du catalyseur C1 sont évaluées en termes de conversion et de sélectivité. Les conversions des oléfines par le catalyseur C1 aux températures d'oligomérisation étudiées de 70°C et 100°C sont reportées dans le tableau 2. La conversion est définie comme le rapport entre la quantité d'oléfines convertie et la quantité d'oléfines totale présente initialement dans la charge. La sélectivité en oligomères 150+ est définie comme la

20 quantité massique de produits présentant une température d'ébullition supérieure à 150°C relativement à la quantité massique totale de produits formés.

Tableau 2 : performances du catalyseur C1

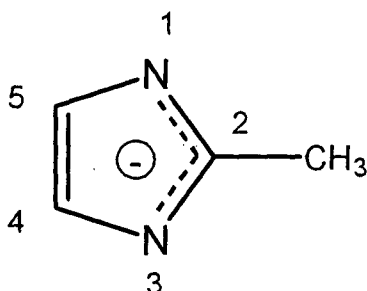
	T = 70°C	T=100°C
Conversion oléfines C5 [°]	43,2	62,1
Conversion oléfines C6 [°]	32,8	45,0
Sélectivité en oligomères 150+	89,1	88,3

25 Le catalyseur C1 est un catalyseur actif pour la réaction d'oligomérisation d'une coupe C5/C6 : il permet de convertir les oléfines C5 et C6 présentes dans la charge. La conversion est encore améliorée par augmentation de la température de 70°C à 100°C. Le catalyseur C1 est sélectif envers les oligomères présentant une température d'ébullition supérieure à

150°C, il favorise ainsi la production d'oligomères ayant une température d'ébullition supérieure à 150°C, correspondant à des produits incorporables dans une coupe kérosène, par exemple.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'oligomérisation d'une charge hydrocarbonée oléfinique contenant des composés hydrocarbonés oléfiniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone par molécule, ledit
5 procédé comprenant la mise en contact de ladite charge avec un catalyseur comprenant au moins un matériau à charpente zéolithique de type structural SOD appartenant à la famille des ZIF contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par des ligands organiques imidazolates substitués en position 2 par un groupe méthyle.
- 10 2. Procédé d'oligomérisation selon la revendication 1 tel que lesdits ligands organiques présentent la formule développée suivante :



3. Procédé d'oligomérisation selon la revendication 1 ou la revendication 2 tel que ledit
15 matériau présent dans ledit catalyseur présente une composition chimique ayant pour motif de base $Zn[N-(CH=CH)-N-C-CH_3]_2$.
4. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 3 tel que ledit matériau est le ZIF-8.
5. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 4 tel que ledit catalyseur est
constitué intégralement dudit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD.
- 20 6. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 4 tel que ledit catalyseur comprend, outre ledit matériau à charpente zéolithique de type structural SOD, au moins un liant inorganique.
7. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 6 tel que ladite charge
25 hydrocarbonée oléfinique est une coupe C4 oléfinique comprenant à plus de 90% poids de l'isobutane, du n-butane, du 1-butène, des 2-butènes et de l'isobutène.
8. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 6 tel que ladite charge hydrocarbonée oléfinique est une coupe C3-C4 oléfinique.

9. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 6 tel que ladite charge hydrocarbonée oléfinique est une coupe C3 oléfinique comprenant au moins 90% poids de propylène et de propane.
10. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 6 tel que ladite charge hydrocarbonée oléfinique est une coupe C5 oléfinique.
11. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 10 tel que la mise en contact de ladite charge hydrocarbonée oléfinique avec ledit catalyseur est précédée d'une activation dudit catalyseur à une température comprise entre 150 et 300°C et une durée comprise entre 2 et 12 heures.
12. Procédé d'oligomérisation selon l'une des revendications 1 à 11 tel qu'il est mis en œuvre dans les conditions opératoires suivantes : la pression totale est comprise entre 0,1 et 20 MPa, la température est comprise entre 30°C et 600°C, la pph correspondant à la masse de charge par masse de catalyseur et par heure est comprise entre 0,01 et 100 h⁻¹.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C10G50/00 B01J29/00 C07C2/04
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C10G B01J C07C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/144410 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; TOULHOAT HERVE [FR]; DE BRUIN THEODORUS) 3 December 2009 (2009-12-03) example 7 -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 31 May 2012	Date of mailing of the international search report 06/06/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gzil, Piotr
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000105

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009144410	A1	03-12-2009	
		FR 2931707 A1	04-12-2009
		US 2011137100 A1	09-06-2011
		WO 2009144410 A1	03-12-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000105

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G50/00 B01J29/00 C07C2/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G B01J C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2009/144410 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; TOULHOAT HERVE [FR]; DE BRUIN THEODORUS) 3 décembre 2009 (2009-12-03) exemple 7 -----	1-12
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 31 mai 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/06/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gzil, Piotr

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000105

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO 2009144410	A1	03-12-2009	FR 2931707 A1	04-12-2009
			US 2011137100 A1	09-06-2011
			WO 2009144410 A1	03-12-2009
