



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1991/03/13
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1991/09/14
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/05/14
(30) Priorité/Priority: 1990/03/13 (90 03 309) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C07C 2/86, C07C 13/28

(72) Inventeurs/Inventors:

Finiels, Annie, FR;
Geneste, Patrick, FR;
Moreau, Patrice, FR;
Solofo, Jonis, FR

(73) Propriétaire/Owner:

MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A., CH

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE POUR PREPARER UN PRODUIT AROMATIQUE ALKYLE AVEC UNE ZEOLITHE D'ALKYLATION ET UNE ZEOLITHE DE DEALKYLATION

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING AN ALKYL AROMATIC PRODUCT FROM AN ALKYLATION ZEOLITE AND A DEALKYLATION ZEOLITE

(57) Abrégé/Abstract:

Procédé pour préparer un produit aromatique alkylé (12) par alkylation d'un composé aromatique (1), l'alkylation donnant plusieurs produits aromatiques alkylés, ce procédé étant caractérisé par les points suivants : a) on fait réagir le composé aromatique (1) avec un agent alkylant (2) en présence d'une zéolithe d'alkylation (4) ; b) on sépare par cristallisation le produit aromatique alkylé (12) à partir des produits de l'alkylation ; c) on soumet la partie non cristallisée (13) des produits aromatiques alkylés une déalkylation en présence d'une zéolithe de déalkylation (15) ; d) on recycle le composé aromatique régénéré (1_b) pour le faire réagir à nouveau avec l'agent alkylant (2) en présence de la zéolithe d'alkylation (4). Composés aromatiques alkylés (12) obtenus par ce procédé, notamment le dicyclohexyl-2,6 naghtalène.



CAS 703

Société dite : MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.

TITRE : PROCÉDE POUR PREPARER UN PRODUIT AROMATIQUE ALKYLE AVEC UNE ZEOLITHE D'ALKYLATION ET UNE ZEOLITHE DE DEALKYLATION.

ABREGE

Procédé pour préparer un produit aromatique alkylé (12) par alkylation d'un composé aromatique (1), l'alkylation donnant plusieurs produits aromatiques alkylés, ce procédé étant caractérisé par les points suivants :

- a) on fait réagir le composé aromatique (1) avec un agent alkylant (2) en présence d'une zéolithe d'alkylation (4) ;
- b) on sépare par cristallisation le produit aromatique alkylé (12) à partir des produits de l'alkylation ;
- c) on soumet la partie non cristallisée (13) des produits aromatiques alkylés à une déalkylation en présence d'une zéolithe de déalkylation (15) ;
- d) on recycle le composé aromatique régénéré (1_b) pour le faire réagir à nouveau avec l'agent alkylant (2) en présence de la zéolithe d'alkylation (4). Composés aromatiques alkylés (12) obtenus par ce procédé, notamment le dicyclohexyl-2,6 naphthalène.

Fig. 1

L'invention concerne un procédé permettant d'alkyler des composés, notamment des composés aromatiques, en utilisant des zéolithes comme catalyseurs.

La production de composés aromatiques contenant des groupes alkyles cycliques en utilisant des halogénures d'aluminium est connue, par exemple la synthèse de mono ou dicyclohexylnaphtalènes avec AlCl_3 , de telles réactions étant décrites en particulier dans les publications suivantes :

- D. Bodroux, Annales de Chimie 1929, (10) 11, 535 ;
- Charles C. Price, J. Am. Chem. Soc, 1943, 65 , 439;
- E.S. Pokrovskaya, J. Gen. Chem (URSS), 1939, 9 , 1953 .

Ce procédé conduit à un faible rendement, à une absence de sélectivité, d'autre part il n'est pas économique.

Les brevets ou demandes de brevets DE-C-638 756, DE-A 2 208 363, US-A-2 229 018, et US-A-3 786 106 décrivent l'alkylation de composés aromatiques par des oléfines, par exemple cycliques, en présence de catalyseurs qui sont des argiles, par exemple la montmorillonite, du kaolin, des hydrosilicates, des terres décolorantes. Ces procédés ne sont pas sélectifs.

Les documents US-A-2 904 607, US-A-3 641 177, US-A-4 393 262, DE-A-3 334 084, EP-A-280 055, J. Catal. 1986, 101, page 273 décrivent l'alkylation de produits aromatiques en utilisant des zéolithes comme catalyseurs, avec des agents d'alkylation linéaires, comme par exemple des oléfines ayant de 2 à 4 atomes de carbone, ou le méthanol. Ces documents ne décrivent pas l'alkylation de produits aromatiques avec des groupes alkyles cycliques.

La demande de brevet DE-A-1 934 426 décrit un procédé continu pour préparer des composés aromatiques alkylés. Ce document

- 2 -

10 cite de nombreux catalyseurs de type zéolithique, par exemple des zéolithes naturelles, comme la gmelinite, la dachiardite, la faujasite, l'heulandite, la mordénite, ou des zéolithes synthétiques comme les zéolithes oméga, L et Y. Ce document cite aussi de nombreux composés aromatiques et une grande variété d'agents d'alkylation. Ce procédé est réalisé en deux étapes. Dans une première étape on réalise l'alkylation avec un agent d'alkylation en présence de zéolithe en suspension dans le milieu liquide. L'alkylation n'est pas sélective et on obtient un mélange de mono et de polyalkylaromatiques. Pour remédier à cette absence de sélectivité, dans une deuxième étape le milieu réactionnel provenant de la première étape est mis au contact d'une zéolithe, sans qu'il y ait de suspension, et sans agent alkylant, de façon à effectuer une transalkylation. Malgré cette deuxième étape, la sélectivité globale à la fin de ces deux étapes reste faible.

20 Le brevet US 4 230 894 décrit l'alkylation non sélective de benzène ou d'alkylbenzène, pour obtenir un mélange d'isomères que l'on met au contact d'une zéolithe de façon à craquer ou à transalkyler sélectivement l'isomère 1,4-dialkylbenzène afin d'enrichir le mélange en isomère 1,3-dialkylbenzène.

La demande de brevet WO 9101959 décrit un procédé permettant de cycloalkyler le naphthalène avec au moins un groupe cyclique, ce procédé étant caractérisé par les points suivants:

30 a) on utilise comme catalyseur au moins une zéolithe de structure faujasite ayant des ouvertures de pores supérieures à 6,7 Å, le rapport en poids silice/alumine de cette zéolithe étant supérieur à 2,5 et son taux résiduel en ion(s) alcalin(s) étant inférieur à 3 % en poids ;

b) la réaction est effectuée en discontinu en phase hétérogène liquide/solide à une température comprise entre 20°C et

250°C, sous une pression au plus égale à 30 bars, la/ou les zéolithes étant en suspension dans le milieu réactionnel ;

c) le rapport molaire $\frac{\text{agent alkylant}}{\text{naphtalène}}$ est au moins égal à 1.

L'objet de l'invention est de proposer un procédé pour préparer un produit aromatique alkylé par alkylation d'au moins un composé aromatique en utilisant au moins une zéolithe comme catalyseur, cette alkylation donnant plusieurs produits aromatiques alkylés. Ce procédé se caractérise par des rendements élevés en produit aromatique alkylé désiré grâce à la transformation des sous-produits de la réaction.

Le procédé conforme à l'invention se caractérise par les points suivants :

- a) on fait réagir le composé aromatique de départ avec au moins un agent alkylant en présence d'au moins une zéolithe comme catalyseur dite "zéolithe d'alkylation" ;
- b) on sépare ensuite par cristallisation le produit aromatique alkylé désiré à partir des produits de l'alkylation ;
- c) on soumet la partie non cristallisée des produits aromatiques alkylés à une déalkylation en présence d'au moins une zéolithe comme catalyseur, dite "zéolithe de déalkylation", de façon à régénérer le composé aromatique de départ ;
- d) on recycle le composé aromatique régénéré pour le faire réagir à nouveau avec l'agent alkylant, en présence de la zéolithe d'alkylation.

Le procédé conforme à l'invention est particulièrement adapté à la cycloalkylation du naphthalène, pour obtenir les dicycloalkyl-2,6 naphthalènes.

Les réactifs d'alkylation doivent au moins comporter une double liaison, ou un groupe réactif, par exemple un halogène, un groupe OH ; de tels réactifs étant par exemple le cyclohexène, le chloro ou le bromocyclohexane, le cyclohexanol.

Les zéolithes utilisées dans le procédé conforme à l'invention peuvent être sous forme protonique ou échangées par des cations, notamment des cations de terres rares (par exemple La, Ce, Pr, Gd, Yb).

L'invention concerne également les composés aromatiques alkylés obtenus par le procédé précédemment décrit, notamment le dicyclohexyl-2,6 naphthalène. Ce produit est très important dans la chimie des polymères car il permet d'obtenir par oxydation des composés contenant des groupes hydroxyles ou carboxyliques en position 2,6, ces produits servant notamment à la synthèse de polyesters ou de polyamides aromatiques.

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples qui suivent, et des figures, relatives à ces exemples.

Sur le dessin :

- la figure 1 représente le schéma d'un procédé conforme à l'invention ;
- les figures 2 et 3 représentent chacune un schéma partiel correspondant à une modification du schéma représenté à la figure 1, selon d'autres variantes du procédé conforme à l'invention.

La figure 1 représente le schéma général d'un procédé conforme à l'invention. Ce procédé consiste essentiellement à effectuer la cyclohexylation du naphthalène par réaction de bromocyclohexane sur le naphthalène en présence d'une zéolithe comme catalyseur, pour obtenir du dicyclohexyl-2,6 naphthalène, puis à effectuer la déalkylation ultérieure des sous-produits alkylés du naphthalène, en présence d'une zéolithe comme catalyseur, pour régénérer le naphthalène que l'on recycle dans l'étape d'alkylation.

La figure 2 représente le schéma d'une purification éventuelle du dicyclohexyl-2,6 naphthalène et la figure 3 représente le schéma d'une purification éventuelle effectuée sur le naphthalène, après déalkylation, avant recyclage pour alkylation. Ces figures 2 et 3 concernent des modifications pouvant être apportées au procédé conforme à la figure 1, et ces modifications seront décrites ultérieurement.

Dans un but de simplification, les produits utilisés ou obtenus, dans les procédés décrits, sont représentés sur les schémas 1 à 3 par des lignes qui comportent des flèches pour symboliser la circulation de ces produits.

On utilise, dans la description qui suit, la même zéolithe pour la réaction d'alkylation et pour la réaction de déalkylation. Cette zéolithe a la dénomination ZF-520, elle est commercialisée par la société Zéocat.

Les propriétés de cette zéolithe de structure Faujasite, utilisée sous forme d'une poudre, sont données dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1

% en poids			Rapport molaire $S_{1,2}O / Al_{2,3}O$	Surface spécifique (m ² /g)	Ouverture des pores (Å)
$S_{1,2}O$	$Al_{2,3}O$	Na_2O			
95,8	4,1	0,14	40	800	8

Avant utilisation, cette zéolithe est activée en la chauffant dans un four de la façon suivante :

La montée de la température du four est de 20°C à 300°C à raison de 50°C/heure. On maintient la température à 300°C pendant 6 heures, puis on refroidit jusqu'à 200°C à raison de 40°C/heure, ce traitement thermique de calcination est conduit sous un courant d'air de 200 cm³/minute.

Les analyses des produits sont effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse DELSI série 330 équipé d'une colonne capillaire OV1 de 25 m, muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Il est couplé à un intégrateur DELSI ENICA 21. Le nitrobenzène est utilisé comme étalon interne, et il est rajouté dans les prélèvements servant à l'analyse.

Les conditions d'analyse chromatographique sont les suivantes :

- température de l'injecteur : 330°C ;
- température du détecteur : 320°C ;
- programmation de la température du four : chauffage de 100°C à 280°C, la vitesse de chauffage étant de 15°C/min ;
- pression de l'hydrogène servant de gaz vecteur : 0,65 bar.

- 7 -

La détermination de la structure des produits de la réaction est effectuée par un ensemble constitué par un chromatographe en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse. Le chromatographe est équipé d'une colonne capillaire de type OV1 de 25 m.

Les conditions d'analyse avec cet ensemble sont les suivantes :

- 10
- température de l'injecteur : 250°C ;
 - température du détecteur : 250°C ;
 - programmation de la température du four : chauffage de 100°C à 280°C, avec une montée en température de 10°C/min ;
 - pression de l'hélium utilisé comme gaz vecteur : 0,5 bar.

Pour simplifier la description, les abréviations utilisées dans cette description sont les suivantes :

- 20
- Naphtalène : NP ; Bromocyclohexane : BCH ; Cyclohexane : CHA ; dicyclohexyl-2,6 naphtalène : 2,6 DCN ; monocyclohexylnaphtalènes : MCN ; dicyclohexylnaphtalènes : DCN ; Cyclohexène : CHE ; zéolithe : ZE.

1 - Alkylation du naphtalène et séparation du
dicyclohexyl-2,6 naphtalène

Le procédé mis en oeuvre lors de cette alkylation est conforme à la demande de brevet **WO 9101959 précitée**.

- 30
- L'alkylation est réalisée dans le réacteur statique R₁ qui est un autoclave de 100 ml (100 cm³) de la société BURTON-CORBLIN comportant un agitateur rotatif interne à entraînement magnétique, un manomètre et un appareil pour mesurer la vitesse de rotation.

L'autoclave R_1 est chauffé par un four dont la régulation de température est assurée par un régulateur de la société SOTELEM.

On introduit dans le réacteur R_1 du naphthalène (NP), du bromocyclohexane (BCH), du cyclohexane (CHA), de la zéolithe ZF-520 (ZE), et un mélange de récupération contenant divers composés naphthaléniques autres que NP, ceci de la façon suivante :

- NP introduit 1 : 6,4 g (50 mmoles), soit :
 - . NP d'appoint 1_a : 3,3 g (25,8 mmoles) ;
 - . NP de récupération 1_b : 3,1 g (24,2 mmoles) ;
- BCH introduit 2 : 16,2 g (100 mmoles), soit ;
 - . BCH d'appoint 2_a : 14,0 g (86,4 mmoles) ;
 - . BCH de récupération 2_b : 2,2 g (13,6 mmoles) ;
- CHA introduit 3 : 50 cm³ provenant entièrement de la récupération ;
- ZE introduite 4 : 1,0 g provenant entièrement de la récupération ;
- Mélange de récupération 1_c (3,5 g) contenant divers composés naphthaléniques autres que NP. Ce mélange constitue avec 1_b un produit brut de déalkylation récupéré.

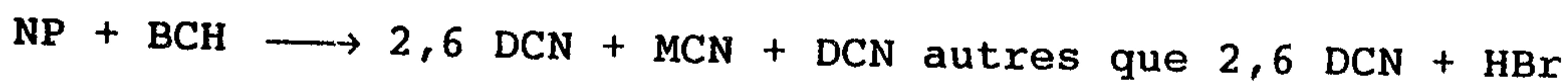
Cette introduction est effectuée dans les conditions ambiantes, la température et la pression dans le réacteur étant alors respectivement d'environ 20°C et 1 bar.

Les récupérations précédemment mentionnées ainsi que les récupérations qui suivent, correspondent à une préparation précédente conforme à l'invention, étant donné que le procédé décrit est discontinu.

On agite alors le mélange réactionnel dans le réacteur R_1 avec une vitesse de 680 tours/minute, après fermeture du réacteur. On obtient ainsi une suspension du catalyseur dans

le milieu réactionnel. On porte la température du réacteur de 20°C environ à 200°C en 10 minutes, et on arrête l'agitation et le chauffage dès que la température du réacteur atteint 200°C, la pression autogène dans le réacteur étant alors de 15 bars. Les conditions maximales de température et de pression dans le réacteur, lors de l'alkylation, étant donc respectivement 200°C et 15 bars.

La réaction d'alkylation réalisée en phase hétérogène liquide/solide dans le réacteur R_1 est la suivante :



CHA est un solvant de NP, de BCH et des produits aromatiques alkylés.

On laisse alors le réacteur R_1 se refroidir. Lorsque sa température atteint 20°C, on l'ouvre et HBr gazeux 5 produit par l'alkylation s'échappe à l'extérieur du réacteur R_1 .

Le mélange réactionnel 6 est alors introduit dans le filtre F_1 . Ce filtre F_1 à deux étages est constitué de deux filtres élémentaires.

Le premier filtre F_{1a} dans la partie supérieure de F_1 , est constitué de verre fritté, le deuxième filtre F_{1b} dans la partie inférieure, est constitué par du verre fritté, supportant du charbon actif.

Le filtre F_{1a} permet de séparer la ZE que l'on lave avec 50 cm³ de CHA de récupération 7. Après lavage la ZE 8 est introduite dans le four R_2 . Le four R_2 permet de régénérer la ZE en lui faisant subir le traitement d'activation précédemment décrit. La ZE 4 ainsi régénérée est ensuite introduite dans le réacteur R_1 comme précédemment décrit.

Le filtre F_{1b} permet l'obtention d'un filtrat clair 9 (100 ml) que l'on introduit dans l'évaporateur E_1 . L'évaporateur E_1 permet de récupérer deux fractions légères. L'une 10 constituée de CHA (100 ml) et l'autre 2b constituée de BCH (2,2 g soit 13,6 mmoles). Le CHA 10 donne les deux alimentations 7 et 3 précédemment décrites. Le BCH 2b alimente le réacteur R_1 comme précédemment décrit. Le produit brut 11 (12,09 g) obtenu après traitement dans l'évaporateur E_1 sort de E_1 . Ce produit brut, à la température ambiante, se présente sous forme de deux phases bien distinctes : une phase solide constituée de cristaux de 2,6 DCN et une phase liquide correspondant au mélange de NP, de MCN, de DCN autres que le 2,6 DCN, et de divers autres produits naphthaléniques.

Le produit 11 arrive dans le filtre F_2 qui permet de séparer le produit solide 12 (2,1 g) contenant 96 % en poids de 2,6 DCN (6,9 mmoles) et 4 % en poids de MCN (0,4 mmole).

Le filtrat 13 (9,9 g) provenant du filtre F_2 est un mélange de composés naphthaléniques, ce mélange étant appauvri en 2,6 DCN (0,7 g soit 2,4 mmoles). Le filtrat 13 est alors soumis au traitement de régénération du naphthalène décrit ci-après.

2 - Régénération du naphthalène

Cette phase de régénération utilise le réacteur R_3 . La constitution de ce réacteur R_3 ainsi que les moyens permettant de le chauffer sont analogues à ceux précédemment décrits pour le réacteur R_1 .

On introduit dans le réacteur R_3 les produits suivants :

- . Le filtrat 13 (9,9 g), qui est un mélange de NP, de MCN, de DCN ;
- . Du CHA 14 (50 cm³) ;
- . De la ZE 15 (1,0 g) qui est de la ZE récupérée.

Cette introduction est effectuée dans les conditions ambiantes, la température et la pression dans le réacteur étant respectivement d'environ 20°C et 1 bar.

On agite le réacteur à 680 tours/minute, après l'avoir fermé, et on le chauffe de telle sorte que sa température monte de 20°C environ à 300°C en 18 minutes. On obtient ainsi une suspension du catalyseur dans le milieu réactionnel.

Dès que la température atteint 300°C, on arrête à la fois l'agitation et le chauffage, la pression autogène dans le réacteur R₃ étant de 50 bars à 300°C. Les conditions maximales de température et de pression dans le réacteur, lors de la déalkylation, sont donc respectivement de 300°C et 50 bars.

Dans ce réacteur, lors du chauffage, il se produit la réaction suivante, en phase hétérogène liquide/solide :



La déalkylation donnant donc du naphthalène, du cyclohexène et de l'hydrogène.

Lorsque la température du réacteur R₃ atteint 20°C, à la fin du refroidissement, on ouvre ce réacteur et il se dégage de l'hydrogène 16.

Le mélange hétérogène 17 sortant du réacteur R₃ est introduit dans le filtre F₃ à deux étages comportant les filtres élémentaires F_{3a} et F_{3b}, l'agencement du filtre F₃ étant identique à celui du filtre F₁.

Le filtre supérieur F_{3a} permet de séparer ZE que l'on lave avec un mélange récupéré 18 (50 cm³) de CHA et de CHE.

La ZE 19 sortant du filtre F_3 est introduite dans le four R_4 où elle subit le même traitement de régénération que celui réalisé dans le four R_2 , après alkylation. La zéolithe activée 15 sortant du four R_4 est introduite dans le réacteur R_3 comme précédemment décrit.

Le liquide 20 (100 cm^3) sortant de l'étage inférieur F_{3b} du filtre F_3 est un liquide clair constitué par le filtrat du mélange 17 et par le liquide de lavage 18. Ce liquide 20 est introduit dans l'évaporateur E_2 . L'évaporation donne un mélange de CHA et CHE (100 cm^3) dont une partie 18 sert au lavage dans le filtre $F_{3'}$, comme précédemment décrit, et dont l'autre partie 21 (50 cm^3) est stockée en vue d'autres utilisations.

Le produit 22 de déalkylation sortant comme résidu de l'évaporateur E_2 (6,6 g) est un mélange enrichi en NP (3,1 g, soit 24,2 mmoles). Ce produit se présente à la température ambiante sous forme de deux phases distinctes : une phase solide, constituée de cristaux de NP, et une phase liquide correspondant à un mélange de divers composés naphthaléniques.

Ce produit 22 est recyclé dans le réacteur d'alkylation R_1 , la phase solide de 22 correspondant ainsi à l'alimentation 1_b (NP) et la phase liquide de 22 correspondant ainsi à l'alimentation 1_c précédemment décrites dans l'étape d'alkylation.

Le rendement en 2,6 DCN du procédé conforme à l'invention correspond au rapport molaire :

2,6 DCN produit (contenu dans 12)

NP d'appoint 1_a

Ce rapport est de 26,7 %.

Le procédé conforme à l'invention est simple à mettre en oeuvre et il donne un rendement élevé en dicyclohexyl-2,6 naphthalène.

A titre de comparaison, les procédés connus utilisant du chlorure d'aluminium comme catalyseur conduisent aux inconvénients suivants :

- le chlorure d'aluminium forme des complexes avec les dérivés naphthaléniques et tend à souiller les produits, ce qui conduit à la nécessité d'effectuer plusieurs lavages successifs.
- Le chlorure d'aluminium ne peut pas être réutilisé, et il se pose le problème de l'utilisation des sous-produits indésirables.
- Le chlorure d'aluminium ne permet pas de travailler avec un excès de bromocyclohexane ; aussi, en fin de réaction, on a une quantité importante de naphthalène qu'il faut récupérer par distillation avant de traiter le mélange de mono et de polyalkylnaphthalènes, de telle sorte que le rendement en dicyclohexyl-2,6 naphthalène est très faible, inférieur à 5 %.

Le produit 12 obtenu après filtration en F_2 est suffisamment riche en 2,6 DCN pour être utilisé tel quel, par exemple pour une synthèse chimique ultérieure. On peut aussi recristalliser le 2,6 DCN contenu dans le produit 12 comme représenté par exemple dans le schéma de la figure 2. Le produit 12 est alors introduit dans le cristallisateur C_1 qui reçoit une alimentation 23 (100 ml) d'éthanol bouillant récupéré. On obtient ainsi le 2,6 DCN, 24, pur à 100 % (2,0 g soit 6,7 mmoles). Le filtrat 25 provenant du cristallisateur C_1 est introduit dans l'évaporateur E_3 qui permet de

récupérer l'éthanol 23 que l'on recycle dans le cristallisateur C_1 . Le résidu 26 (0,1 g) provenant de l'évaporateur E_3 est un mélange de MCN et de 2,6 DCN. Ce produit 26 peut être joint au filtrat 13, provenant du filtre F_2 , pour être introduit dans le réacteur R_3 de déalkylation.

Le produit brut 22 sortant de l'évaporateur E_2 peut être recyclé directement dans le réacteur d'alkylation R_1 comme précédemment décrit. On peut cependant aussi enrichir en NP le produit 22, comme représenté sur le schéma de la figure 3.

Le produit 22 est introduit dans le filtre simple F_4 . On sépare ainsi 22 en une phase solide 27 (0,9 g) fortement enrichie en NP (89 % soit 6,3 mmoles de NP) et une phase liquide 28 (5,7 g) constituée par un mélange de NP et de divers alkylnaphtalènes, cette phase comportant 40 % de NP. Cette phase 28 est recyclée dans le réacteur R_3 de déalkylation. La phase solide 27 est introduite dans le cristallisateur C_2 où l'on cristallise le NP par introduction d'éthanol récupéré 29 (25 ml). Le NP 30 recristallisé est recyclé dans le réacteur R_1 d'alkylation. Le liquide 31 provenant du cristallisateur C_2 est introduit dans l'évaporateur E_4 qui permet de séparer 31 en éthanol 29, que l'on recycle dans le cristallisateur C_2 , et en un résidu 32, constitué de divers alkylnaphtalènes. Le résidu 32 est recyclé avec 13 dans le réacteur R_3 de déalkylation.

De préférence, dans le réacteur d'alkylation R_1 on a les caractéristiques suivantes, pour la préparation du 2,6 DCN :

- la température maximale est au moins égale à 140°C et au plus égale à 220°C ;
- la pression maximale est au moins égale à 5 bars et au plus égale à 30 bars ;

- le rapport molaire $\frac{\text{agent d'alkylation}}{\text{naphtalène}}$ est au moins égal à 1,5 et au plus égal à 4, au début de l'alkylation.

De préférence, dans le réacteur de déalkylation R_3 , la température maximale est au moins égale à 260°C et au plus égale à 350°C, et la pression maximale est au moins égale à 10 bars et au plus égale à 60 bars, pour la préparation du 2,6 DCN.

10 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples précédemment décrits, c'est ainsi par exemple que l'invention s'applique à l'alkylation d'autres composés que le naphtalène et/ou à l'utilisation d'autres agents d'alkylation que le bromocyclohexane, dans le cas où le produit alkylé désiré cristallise à partir des produits de la réaction d'alkylation.

20 D'autres zéolithes que ZF-520 peuvent être utilisées pour l'alkylation et/ou la déalkylation. Ces autres zéolithes, qui ont de préférence la même définition que celle des zéolithes de la demande **WO 9101959 précitée**, peuvent être par exemple les zéolithes ZF-510 et ZF-515 de la société Zéocat, le rapport molaire S_iO_2/Al_2O_3 étant égal à 20 pour ZF-510 et égal à 30 pour ZF-515.

30 L'invention s'applique aussi aux cas où l'on alkyle dans la même opération plusieurs composés aromatiques avec plusieurs agents alkylants, et aux cas où l'on utilise plusieurs zéolithes pour l'opération d'alkylation et/ou pour l'opération de déalkylation. En outre, les zéolithes d'alkylation peuvent être les mêmes que les zéolithes de déalkylation, ou différentes de celles-ci.

L'invention s'applique également au cas où l'alkylation et/ou la déalkylation sont réalisées en continu.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour préparer un produit aromatique alkylé (12) par alkylation d'au moins un composé aromatique (1) en utilisant au moins une zéolithe (4) comme catalyseur, cette alkylation donnant plusieurs produits aromatiques alkylés, le procédé étant caractérisé par les points suivants :
- a) on fait réagir le composé aromatique (1) de départ avec au moins un agent alkylant (2) en présence d'au moins une zéolithe (4) comme catalyseur dite "zéolithe d'alkylation" ;
 - b) on sépare ensuite par cristallisation le produit aromatique alkylé (12) désiré à partir des produits de l'alkylation ;
 - c) on soumet la partie non cristallisée (13) des produits aromatiques alkylés à une déalkylation en présence d'au moins une zéolithe (15) comme catalyseur, dite "zéolithe de déalkylation", de façon à régénérer le composé aromatique (1_b) de départ ;
 - d) on recycle le composé aromatique régénéré (1_b) pour le faire réagir à nouveau avec l'agent alkylant (2), en présence de la zéolithe d'alkylation (4).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la zéolithe d'alkylation et/ou la zéolithe de déalkylation sont des zéolithes de structure faujasite ayant des ouvertures de pores supérieures à 6,7 Å, le rapport en poids silice/alumine de ces zéolithes étant supérieur à 2,5 et leur taux résiduel en ion(s) alcalin(s) étant inférieur à 3 % en poids.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la zéolithe d'alkylation (4) et la zéolithe de déalkylation (15) sont de même nature, l'alkylation et la déalkylation étant effectuées à des températures différentes.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la zéolithe d'alkylation et la zéolithe de déalkylation sont de natures différentes.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alkylation est réalisée en utilisant un solvant (3) du composé (1), de l'agent alkylant (2) et des produits aromatiques alkylés et en ce que la cristallisation est obtenue en évaporant au moins une partie du solvant.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant est réutilisé au moins en partie pour l'alkylation après son évaporation.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on sépare la zéolithe, après alkylation, avant la cristallisation, et en ce que l'on réutilise cette zéolithe pour l'alkylation, après l'avoir activée.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'alkylation est une cycloalkylation.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il consiste à alkyler du naphthalène pour obtenir du dicyclohexyl-2,6 naphthalène ; on provoque après alkylation la cristallisation du dicyclohexyl-2,6 naphthalène, que l'on sépare, et la phase liquide séparée par cette cristallisation est soumise à la déalkylation pour obtenir du naphthalène que l'on réutilise pour l'alkylation.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par les points suivants : l'alkylation est réalisée en utilisant un solvant du naphthalène, après alkylation on sépare la zéolithe du milieu réactionnel, on réactive cette zéolithe pour la réutiliser dans l'alkylation, on évapore au moins une partie du solvant contenu dans la phase liquide, obtenue par la séparation de la zéolithe, de façon à provoquer la cristallisation du dicyclohexyl-2,6 naphthalène que l'on sépare, et le liquide restant est soumis à l'opération de déalkylation.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que, lors de l'alkylation, la température maximale est au moins égale à 140°C et au plus égale à 220°C, et la pression maximale est au moins égale à 5 bars et au plus égale à 30 bars.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que, au début de l'alkylation, le rapport molaire $\frac{\text{agent d'alkylation}}{\text{naphthalène}}$ est au moins égal à 1,5 et au plus égal à 4.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que, lors de la déalkylation, la température maximale est au moins égale à 260°C et au plus égale à 350°C, et la pression maximale est au moins égale à 10 bars et au plus égale à 60 bars.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que la zéolithe d'alkylation et/ou la zéolithe de déalkylation sont en suspension dans le milieu réactionnel.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est discontinu.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est continu.

I/II

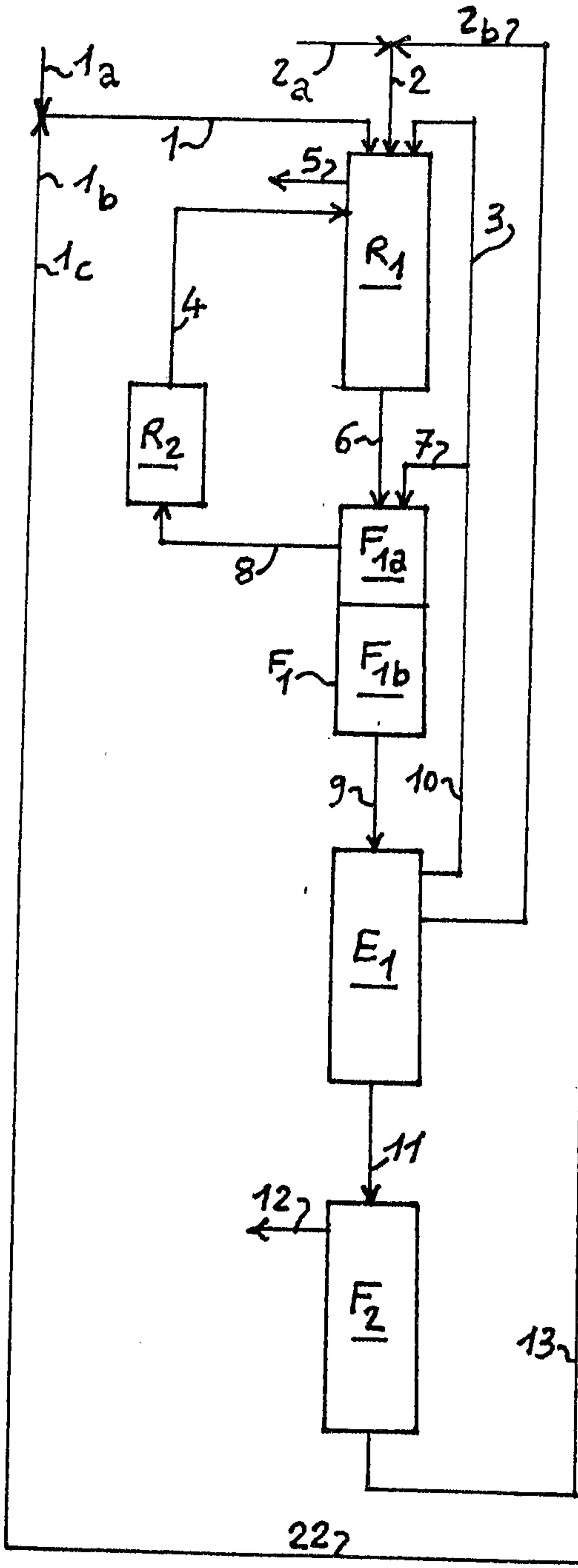
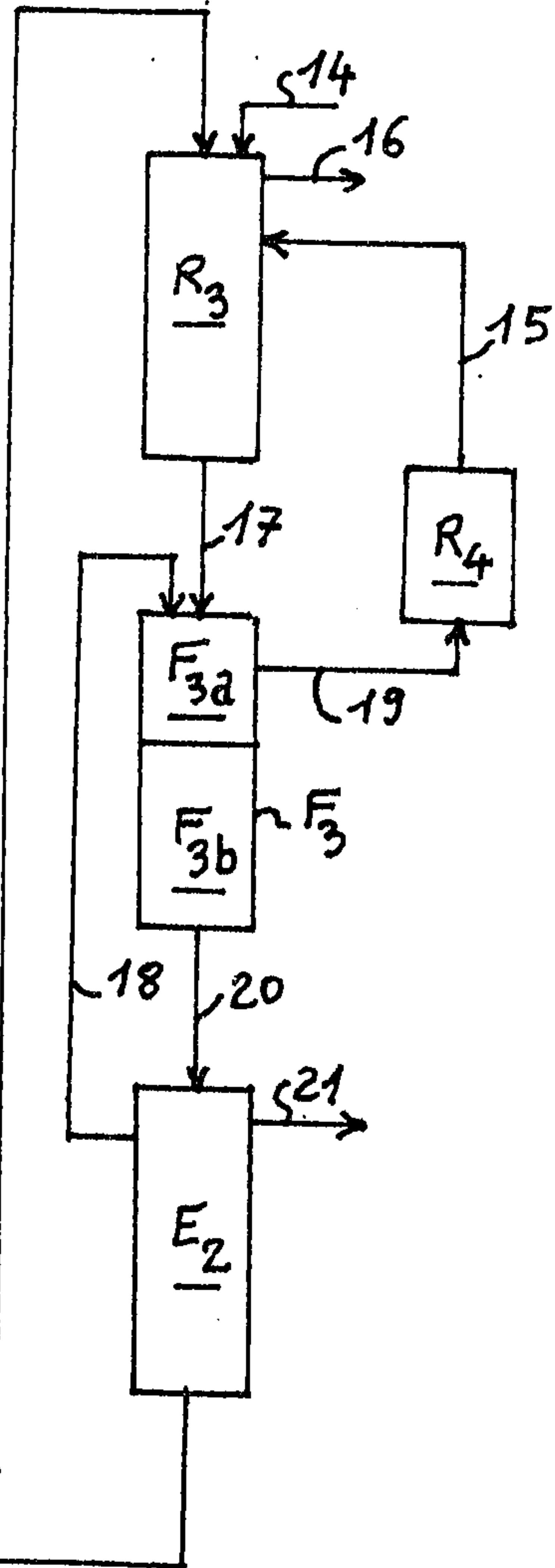


Fig. 1



II/II

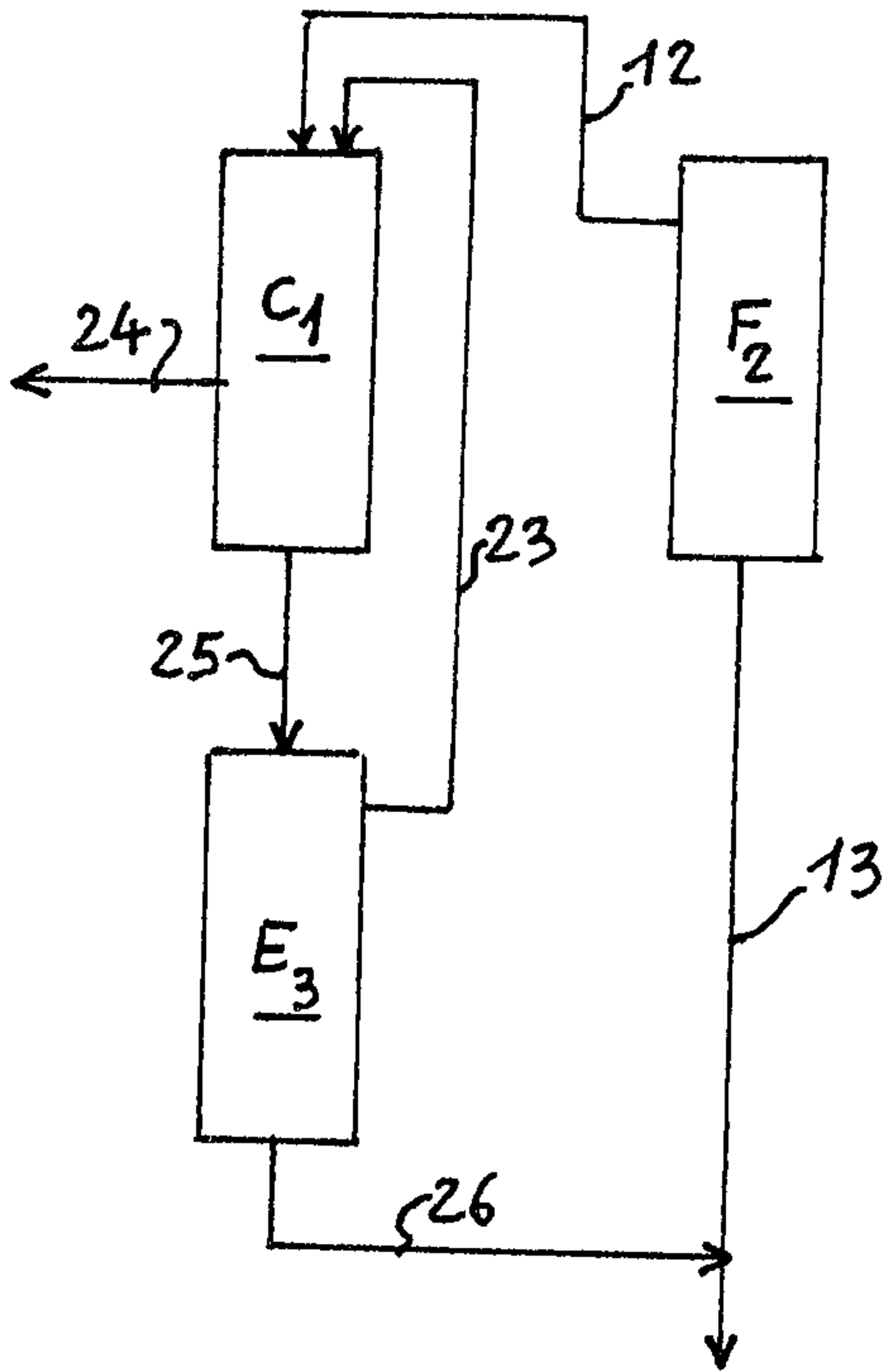


Fig. 2

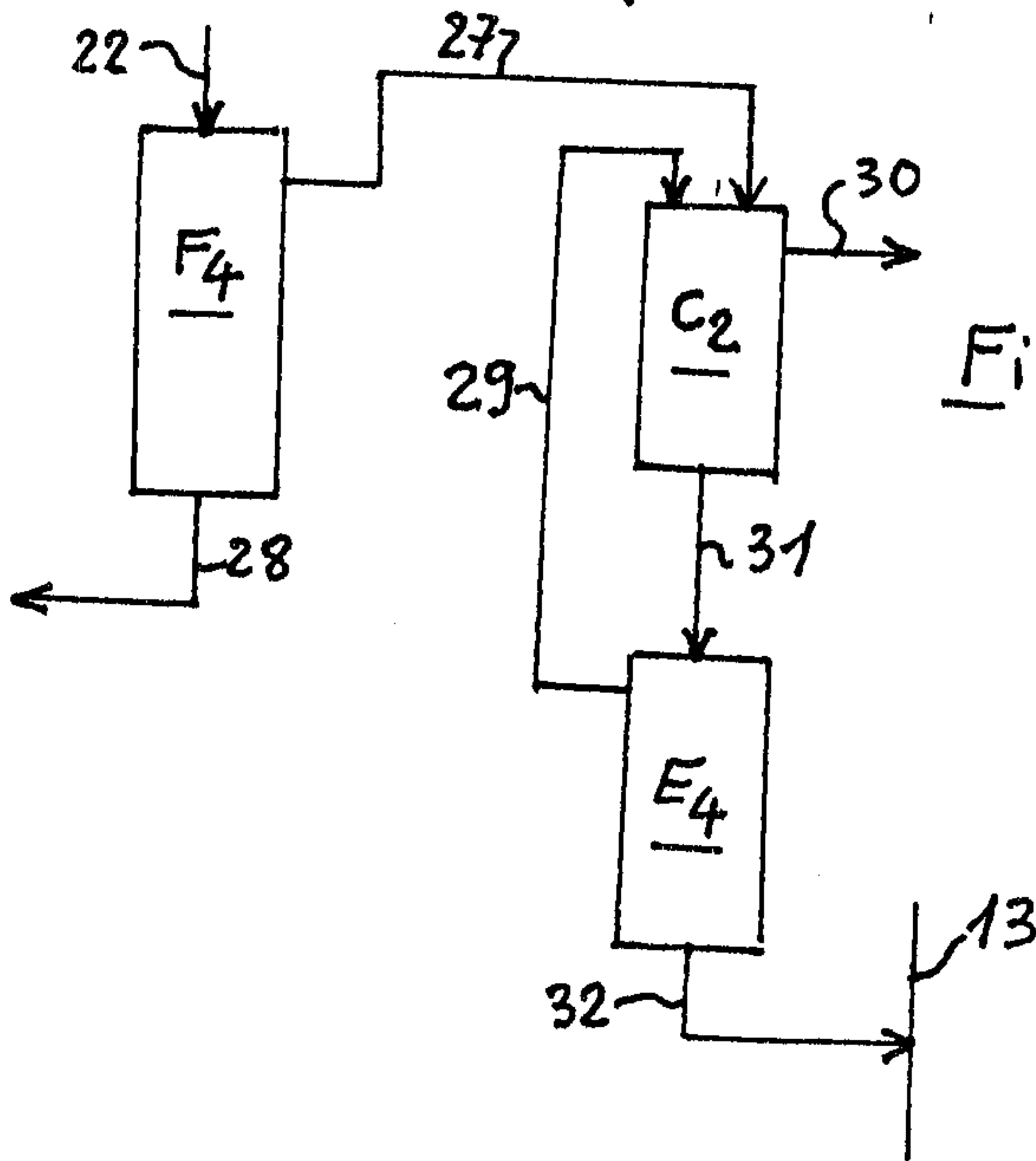


Fig. 3