

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 732 012

②1 N° d'enregistrement national : **95 03591**

⑤1 Int Cl⁶ : C 07 C 9/16, 2/62

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.03.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 27.09.96 Bulletin 96/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

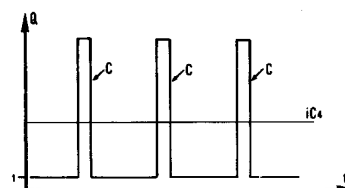
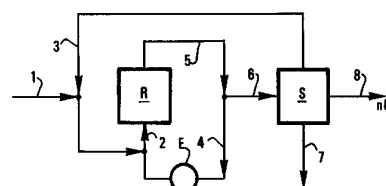
⑦2 Inventeur(s) : JOLY JEAN FRANCOIS, FORESTIERE
ALAIN, DUPLAN JEAN LUC et BENAZZI ERIC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 PROCEDE D'ALKYLATION DE PARAFFINES.

⑤7 L'invention concerne un procédé d'alkylation d'une
isoparaffine par une oléfine en présence d'un catalyseur,
par exemple l'acide sulfurique; le procédé est caractérisé
en ce qu'une partie de l'isoparaffine recueillie après souti-
rage de la zone de réaction (R) est recyclée dans la zone
de réaction et en ce que d'une part la charge est injectée
périodiquement dans la zone de réaction et d'autre part la
fraction d'isoparaffine recyclée dans la zone de réaction est
injectée en continu dans la zone de réaction.



FR 2 732 012 - A1



La présente invention concerne un nouveau procédé d'alkylation d'au moins une isoparaffine, de préférence l'isobutane, par au moins une oléfine contenant de 3 à 6 atomes de carbone par molécule.

5

On sait que, pour alimenter les moteurs à combustion interne et à allumage commandé, et notamment les moteurs à taux de compression élevé, il est particulièrement intéressant de disposer de carburants à hauts indices d'octane, c'est-à-dire constitués essentiellement par des hydrocarbures paraffiniques fortement ramifiés. L'alkylation des isoparaffines (isobutane et/ou isopentane) par les oléfines contenant de préférence de 3 à 6 atomes de carbone par molécule permet d'obtenir de tels produits. Cette réaction nécessite la mise en oeuvre de catalyseurs très acides, dans le but notamment de réduire les réactions parasites telles que les réactions d'abstraction d'hydrure de l'oléfine et de polymérisation qui fournissent des hydrocarbures peu ramifiés de faible indice d'octane et des hydrocarbures insaturés, les réactions de craquage et les réactions de dismutation.

Les procédés existant pour la production d'hydrocarbures par alkylation de l'isoparaffine par les oléfines utilisent soit l'acide sulfurique soit l'acide fluorhydrique comme catalyseur. Dans ces procédés le catalyseur acide constitue une phase liquide qui est mise en contact avec le mélange isoparaffine-oléfine liquide pour former une émulsion. Ces procédés sont coûteux et posent d'importants problèmes vis-à-vis de la sécurité des personnes et de l'environnement. Afin de remédier à ces problèmes, des systèmes catalytiques différents des acides sulfurique et fluorhydrique en phase liquide ont été recherchés.

La présente invention concerne un procédé d'alkylation catalytique d'au moins une isoparaffine, par exemple

l'isobutane et/ou l'isopentane, au moyen d'une oléfine, en présence d'au moins un catalyseur solide ou liquide qui permet d'obtenir au moins un produit par exemple appartenant au groupe constitué par les diméthylbutanes, les triméthylpentanes, les triméthylhexanes et les triméthylheptanes.

Le procédé selon la présente invention permet d'améliorer la durée de vie des catalyseurs d'alkylation de l'isoparaffine par les oléfines.

10

Il est en particulier caractérisé en ce que l'on opère en injectant la charge périodiquement ou de préférence en injectant la charge en un régime arbitrairement appelé ci-dessous "régime transitoire" sur l'introduction de la charge à traiter dans le réacteur. Par charge à traiter on entend un mélange d'hydrocarbures contenant au moins une isoparaffine, par exemple l'isobutane et/ou l'isopentane et au moins une oléfine contenant de préférence de 3 à 6 atomes de carbone par molécule dans des proportions correspondant généralement et de préférence à la stoechiométrie de la réaction d'alkylation. Par régime transitoire, on considère une injection discontinue ou périodique dans le temps de ladite charge. On verra par la suite que le procédé mis en oeuvre dans la présente invention implique de préférence un recyclage d'une fraction au moins d'au moins une isoparaffine dite de recyclage. Cette isoparaffine recyclée, elle, sera introduite généralement et de préférence en continu dans le réacteur et non pas selon le processus du "régime transitoire".

30

Lorsque l'oléfine est mise en contact avec le catalyseur, elle se trouve généralement adsorbée par le catalyseur (et généralement forme alors un complexe avec ce catalyseur), une partie au moins de l'isoparaffine servant de diluant ou de solvant du dit complexe. Une suspension complexe-isoparaffine est donc présente dans la zone d'alkylation.

35

Le complexe formé entre l'oléfine et le catalyseur semble résulter d'une réaction faisant intervenir au moins un proton H^+ , initialement présent au sein du catalyseur ou provenant de l'un des composés présents dans la charge. Sans
5 nous lier à une théorie particulière l'interaction entre l'oléfine et le dit proton H^+ conduit à la formation d'un carbocation noté R^+ . Le contre ion X^- associé à ce carbocation est une espèce appartenant au catalyseur. Par exemple, dans le cas où le catalyseur est constitué de la
10 phase acide H_2SO_4 , X^- est HSO_4^- , HF : X^- est F^- ; CF_3SO_3H : X^- est $CF_3SO_3^-$, SbF_5, HF : X^- est SbF_6^- . Dans le cas où l'acide sulfurique est le catalyseur, et où le butène-1 est l'oléfine, ce complexe est le composé $nC_4+SO_4H^-$. On a donné ici une définition générale du complexe, laquelle n'est pas
15 limitative.

Sans vouloir nous lier à une théorie particulière, ce mode d'opération transitoire sur la charge permet un meilleur contrôle de la quantité d'oléfine adsorbée sur le catalyseur
20 et en particulier il permet d'éviter l'accumulation du complexe qui résulte de l'adsorption de l'oléfine sur le catalyseur. En effet la durée de cycle (période de temps entre deux injections successives de charge) est choisie de façon à ce que la conversion des dits complexes catalyseur-
25 oléfine soit complète.

On a constaté que l'utilisation de régime transitoire sur le ou l'un des réactif(s) permet d'améliorer considérablement la durée de vie du catalyseur.

30

Nous avons observé, d'une façon surprenante, que l'utilisation de régime transitoire d'injection de la charge d'alkylation d'une isoparaffine, par exemple l'isobutane et/ou l'isopentane par au moins une oléfine contenant par
35 exemple de 3 à 6 atomes de carbone par molécule conduit également à une importante amélioration de la durée de vie

du catalyseur. Cette amélioration est valable pour de nombreux catalyseurs d'alkylation notamment les catalyseurs solides et est indépendante du type de réacteur utilisé (lit fixe, lit entraîné ou circulant, lit expansé, lit fluide, 5 réacteur type Grignard ...).

La réaction d'alkylation de l'isoparaffine par les oléfines est caractérisée par une forte exothermicité (environ 20 kcal/M de butène transformé soit 83,6 kJ/M de 10 butène transformé). La zone de réaction R du procédé selon la présente invention permet de réaliser dans les meilleures conditions la réaction d'alkylation de l'(des) isoparaffines par au moins une oléfine, et en particulier d'obtenir une 15 bonne homogénéité de température et de concentration en réactifs.

Dans le procédé d'alkylation de l'isoparaffine selon la présente invention, les conditions opératoires dans la zone de réaction R, et plus particulièrement la température et la 20 pression, sont choisies de façon à ce que le mélange constitué par l'isoparaffine et les produits de la réaction soit liquide. De plus, il est important que le catalyseur, surtout s'il est solide, baigne dans ledit liquide de façon à assurer partout un bon contact liquide-solide. Ce faisant 25 on évite l'apparition de zones sèches dans le réacteur, lesquelles zones pourraient être responsables d'un manque de stabilité thermique, ces zones sèches pouvant atteindre des températures élevées du fait de la réaction qui peut se dérouler entièrement en phase gazeuse à ces endroits. Aussi 30 a-t-on proposé diverses techniques, utilisant une phase liquide continue, le catalyseur lorsqu'il est solide pouvant être utilisé sous forme de suspension, sous forme de lit bouillonnant ou sous forme de lit expansé.

Le procédé selon la présente invention est particulièrement adapté à l'utilisation de catalyseurs d'alkylation hétérogènes.

5 Plusieurs brevets revendiquent la mise en oeuvre de catalyseurs hétérogènes (alumine associée à BF_3 par exemple) dans des réacteurs agités du type Grignard (W0 92/03395, US-A-4918255, US-A-3655813). Cette mise en oeuvre du catalyseur présente plusieurs inconvénients, dont la
10 destruction du catalyseur par attrition au cours du temps. De plus, l'obtention de temps de séjour courts des hydrocarbures dans le réacteur est difficile à réaliser.

L'utilisation en lit(s) fixe(s) de catalyseurs hétérogènes
15 d'alkylation est décrite dans les brevets EP-A-0433954, US-A-3852371 et US-A-3976713. Dans ce cas, l'obtention d'une dilution de l'oléfine très élevée au voisinage des grains de catalyseur est difficile. De plus, l'utilisation de catalyseurs présentant une faible granulométrie s'accompagne
20 de pertes de charges importantes.

Dans l'art antérieur la charge à traiter est toujours introduite en régime continu. Aucun document de l'art antérieur ne fait référence à des modes d'introduction de la
25 charge en régime transitoire dans le cas de l'alkylation d'au moins une isoparaffine par au moins une oléfine.

Dans le procédé selon la présente invention, le catalyseur présent dans la zone R est choisi parmi les catalyseurs
30 solides connus de l'homme du métier. De préférence, le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs suivants :

* un catalyseur comprenant au moins de l'acide sulfurique imprégné sur un support poreux organique ou minéral, tels
35 les catalyseurs décrits dans les demandes de brevets européens EP-A-559511, EP-A-539277, EP-A-542612,

EP-A-542620 et les demandes de brevets français 94/05490, 94/05491, 93/14994 et 93/15047.

5 * un catalyseur comprenant le mélange contenant d'une part au moins un halogénure de composé choisi dans le groupe formé par l'aluminium et le bore et d'autre part au moins un halogénure d'ammonium quaternaire et/ou halohydrate d'amine, tel par exemple que le catalyseur décrit dans la demande de brevet européen EP-A-553009.

10

Le catalyseur utilisé dans la présente invention, renferme de préférence, de la silice et de l'acide sulfurique, la silice étant imprégnée totalement par l'acide sulfurique. La silice est caractérisée en ce que son volume poreux total
15 est supérieur à $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le catalyseur obtenu après imprégnation est caractérisé en ce que la teneur pondérale en acide sulfurique est supérieure à 45%, et de préférence supérieure à 75%.

20 La silice peut contenir des impuretés comme par exemple les oxydes, les alcalins, les alcalino-terreux, les composés d'aluminium ou toute autre impureté connue de l'homme du métier, la quantité totale de ces impuretés n'excédant pas 2 % en poids par rapport à la silice.

25

La concentration de l'acide sulfurique est avantageusement comprise entre 90 et 100 % en poids, de préférence entre 97 et 100 % en poids et de manière encore plus préférée entre 98 et 100 % en poids.

30

Il est possible d'ajouter dans la phase acide H_2SO_4 , avant l'imprégnation, des additifs visant à améliorer les performances catalytiques. Parmi ces additifs on peut citer à titre d'exemple les acides trifluorométhanesulfoniques
35 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ et $\text{HB}(\text{SO}_4\text{H})_4$, et de préférence l'acide borique BO_3H_3 ou l'anhydride borique. Les catalyseurs préférés utilisés

pour la présente invention (du type acide sulfurique sur silice, dopé de préférence par un composé du bore) donnent des résultats supérieurs à ceux que l'on obtiendrait avec des catalyseurs plus conventionnels du type silice dopée par
5 SbF₃ ou SbF₅.

Le diamètre moyen des particules du catalyseur, principalement constitué de grains sensiblement sphériques, utilisé dans le procédé selon la présente invention est
10 compris entre 0.1 et 200 microns (1 micron = 10⁻⁶ m), de préférence entre 10 à 80 microns et d'une façon encore plus préférée entre 10 et 60 microns.

D'une façon générale, l'invention concerne un procédé
15 d'alkylation d'au moins une isoparaffine par au moins une oléfine en présence d'un catalyseur d'alkylation, le procédé étant caractérisé en ce que la charge est introduite dans la zone de réaction périodiquement. De façon plus précise l'invention concerne un procédé d'alkylation d'au moins une
20 isoparaffine par au moins une oléfine en présence d'un catalyseur d'alkylation consistant à traiter une charge (i) comprenant un mélange sensiblement stoechiométrique d'au moins une isoparaffine et d'au moins une oléfine, le procédé étant caractérisé en ce qu'une partie au moins de la
25 fraction d'isoparaffine recueillie après soutirage de la zone de réaction est recyclée vers la zone de réaction et en ce que d'une part la charge est injectée périodiquement dans la zone de réaction et d'autre part la fraction d'isoparaffine recyclée dans la zone de réaction est
30 injectée en continu dans cette zone de réaction.

De façon préférée la charge à traiter est introduite dans la zone de réaction selon un régime transitoire qui comporte deux périodes de temps, une première période
35 pendant laquelle la dite charge et la fraction recyclée d'isoparaffine sont introduites dans la zone de réaction et

une deuxième période pendant laquelle seule la dite fraction recyclée d'isoparaffine est recyclée dans la zone de réaction.

- 5 Le procédé de la présente invention est un procédé d'alkylation dans lequel on traite une charge comprenant d'une part au moins une isoparaffine, de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par l'isobutane et l'isopentane, de manière encore plus préférée l'isobutane,
10 et d'autre part au moins une oléfine contenant généralement de 3 à 6 atomes de carbone par molécule, en présence d'un catalyseur liquide ou solide d'alkylation ; ledit procédé comprend :
- 15 a) l'introduction et la mise en contact avec le catalyseur présent dans au moins une zone réactionnelle R des composés suivants:
- 20 (i) ladite charge, de préférence introduite au moins à l'entrée d'une zone R,
(ii) l'effluent liquide décrit en b), introduit au moins à l'entrée de la zone R, de préférence introduit totalement à l'entrée de la zone R, et,
(iii) l'effluent liquide décrit en d), de préférence
25 introduit au moins à l'entrée de la zone R ,
- b) le recyclage d'une partie de l'effluent liquide sortant de la zone réactionnelle R vers l'entrée de ladite zone R,
- 30 c) l'introduction d'une autre partie de l'effluent liquide sortant de la zone réactionnelle R dans une zone de séparation isoparaffine/normal-paraffine/alkylat S,
- d) le recyclage d'au moins la majeure partie de l'effluent
35 liquide riche en isoparaffine de la zone S en zone réactionnelle R,

e) l'obtention d'un alkylat à titre de produit, soutiré de la partie inférieure dans la zone S, et, éventuellement

5 f) l'obtention de normal-paraffine à titre de purge de la zone S,

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on opère selon le dit régime transitoire expliqué de façon plus précise ci-dessous.

10

Selon une mise en oeuvre préférée du procédé selon l'invention, il est possible d'introduire la charge, c'est-à-dire le composé (i) décrit en a), en plusieurs points de la zone R. Ces différents points d'injection du composé (i)
15 sont répartis le long de la zone réactionnelle, et un de ces points d'injection est l'entrée de ladite zone. Ladite répartition se fait de façon la plus avantageuse pour le déroulement de la réaction, selon les conditions opératoires et les composés présents dans la zone R.

20

Selon une autre mise en oeuvre préférée du procédé selon l'invention, il est possible d'introduire le composé (ii) décrit en a), en plusieurs points de la zone R. Ces différents points d'injection du composé (ii) sont répartis
25 le long de la zone réactionnelle, et un de ces points d'injection est l'entrée de ladite zone. Ladite répartition se fait de façon la plus avantageuse pour le déroulement de la réaction, selon les conditions opératoires et les composés présents dans la zone R.

30

Selon une autre mise en oeuvre préférée du procédé selon l'invention, il est possible d'introduire le composé (iii) décrit en a), en plusieurs points de la zone R. Ces différents points d'injection du composé (iii) sont répartis
35 le long de la zone réactionnelle, et un de ces points d'injection est l'entrée de ladite zone. Ladite répartition

se fait de façon la plus avantageuse pour le déroulement de la réaction, selon les conditions opératoires et les composés présents dans la zone R.

- 5 De préférence, les fractions des composés (i) à (iii) décrits en a) qui sont introduites dans la zone R sont mélangées ensemble en partie ou en totalité, de préférence en totalité, avant d'être introduites dans ladite zone.
- 10 La température dans la zone réactionnelle R est généralement comprise entre -30 et +5°C, de préférence entre -15 et +5°C, et la pression est telle que tout produit injecté dans la zone R, à quelque niveau d'injection que ce soit, est liquide à l'injection dans ladite zone.
- 15 De préférence, la charge a été séchée sur tamis moléculaire et hydrogénée sélectivement avant son introduction dans la conduite où est réalisée l'adsorption de l'oléfine sur le catalyseur de manière à éliminer les
- 20 composés très fortement insaturés susceptibles d'inhiber la phase catalytique.
- Le rapport du débit massique de la partie de l'effluent liquide sortant de la zone réactionnelle R recyclée décrite
- 25 en b) et du débit massique du composé (iii) est généralement compris entre 2 et 10000, de préférence entre 5 et 1000.
- La charge à traiter est introduite donc de préférence selon un régime transitoire : deux périodes de temps sont
- 30 alors à considérer : 1) une période pendant laquelle la charge et l'isoparaffine recyclée sont introduites dans la zone de réaction R et 2) une période pendant laquelle seule l'isoparaffine recyclée est introduite dans la zone R. La
- 35 période 1) pendant laquelle la charge est injectée correspond à une durée comprise entre 0,1 et 10 secondes, la période 2) pendant laquelle la charge n'est pas injectée est

comprise entre 30 secondes et 10 minutes. Pour compenser la désactivation du catalyseur, il est possible d'augmenter la durée de la période 2) sans modifier celle de la période 1).

- 5 Le débit massique de charge introduite dans la zone de réaction R pendant la première période est choisi tel que le rapport entre le nombre de mole d'acide du catalyseur et le nombre de mole d'oléfine injectée pendant ladite période est compris entre 10 et 1000, de préférence entre 20 et 800 et
10 d'une manière encore plus préférée entre 50 et 400.

- Les réactifs sont introduits de façon à ce que la vitesse spatiale horaire, exprimée en poids d'oléfine(s) introduite(s) par unité de poids du catalyseur présent dans
15 la zone R et par heure, soit généralement comprise entre 0,01 et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,02 et 2 h⁻¹, et de manière encore plus préférée entre 0,025 et 1 h⁻¹.

- Généralement, le rapport molaire [somme de l'isoparaffine
20 (isobutane et/ou isopentane) présente dans les composés (i) et (iii) décrite en a)] / [somme de la ou les oléfine(s) présente(s) dans les composés (i) et (ii) décrite en a) et b)] est compris entre 1 et 100, de préférence entre 3 et 50 et de manière encore plus préférée entre 5 et 25.

25

- Un ou plusieurs réacteurs peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention. Dans le cas où l'on utilise plusieurs réacteurs en série, il est avantageux d'introduire l'isoparaffine (l'isobutane par exemple) provenant de la
30 zone de séparation S (composé (iii)) à l'entrée du premier réacteur, les oléfines sont alors introduites à l'entrée de chacune des conduites d'adsorption de l'oléfine sur le catalyseur des réacteurs.

- 35 Si l'on utilise des réacteurs en parallèle, chacun des réacteurs recevra une partie de l'effluent (iii) (recyclé)

ainsi que les quantités appropriées d'oléfines (butènes par exemple) et d'isoparaffine (isobutane par exemple) (frais et recyclé depuis la tête de la colonne à distiller S) et ceci au travers de systèmes de répartition bien connus de l'homme
5 de l'art.

Dans une mise en oeuvre préférée selon l'invention, on soutire en continu ou en discontinu du catalyseur de la zone de réaction R et on introduit en continu ou en discontinu du
10 catalyseur frais de façon à maintenir à un niveau constant la qualité de l'alkylat produit.

La figure jointe illustre l'invention, et plus précisément une des mises en oeuvre préférées du procédé selon
15 l'invention, sans en limiter la portée.

Le mélange en phase liquide, comprenant au moins une isoparaffine, de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par l'isobutane et l'isopentane, au moins
20 une oléfine contenant de 3 à 6 atomes de carbone par molécule, est introduit par la ligne (1) puis par la ligne (2) après mélange avec les effluents liquides des lignes (3) puis (4) dans la zone réactionnelle R. Les entrées de catalyseurs ne sont pas représentées.

25

Un échangeur de chaleur E, situé sur la ligne (4), permet d'éliminer la chaleur dégagée par la réaction et de maintenir la température du liquide dans le réacteur à la valeur désirée.

30

Une partie de l'effluent liquide sortant de la zone R par la ligne (5) est recyclée par la ligne (4) puis par la ligne (2), après mélange avec les effluents liquides des lignes (1) et (3), vers la zone réactionnelle R. La majeure partie
35 de l'autre partie de l'effluent liquide sortant de la zone réactionnelle R, et qui n'est pas recyclée vers l'entrée de

ladite zone R, est envoyée par la ligne (6) vers une zone de séparation isoparaffine/normal-paraffine/alkylat.

5 L'alkylat séparé dans la zone S est extrait de l'unité à titre de produit par la ligne (7). Le normal-paraffine est extrait latéralement de la zone S par la ligne (8) à titre de purge. La fraction liquide riche en isoparaffine extraite en tête de la zone S est recyclée vers l'entrée de la zone réactionnelle R par la ligne (3).

10

L'évolution avec le temps (t) des débits massiques (Q) d'isoparaffine (iC4) recyclé de la tête de la zone de séparation S, ligne (3), et de charge (C), ligne (1) est donnée sur la figure 2.

15

Exemples

Composition du catalyseur :

20 15 grammes de silice de volume poreux total égal à 2,6 cm³/g, de surface spécifique égale à 420 m²/g et de diamètre moyen des particules égal à 75 µm sont activés par chauffage sous débit de N₂ sec à 500°C durant 12 heures. La silice ainsi activée est conservée sous azote sec. Puis, à
25 100 g d'une solution d'anhydride sulfurique dans l'acide sulfurique, contenant 11,5% poids d'anhydride sulfurique et 88,5% poids d'acide sulfurique sont ajoutés 2,97 g d'acide borique afin d'obtenir 102,97 g de phase acide. Suite à la réaction de l'anhydride sulfurique et de l'acide borique en
30 présence d'acide sulfurique et respectivement dans les rapports molaires 3/1/1, on obtient une phase acide qui contient le composé HB(HSO₄)₄ en solution dans H₂SO₄ et comprenant 18,6% poids de HB(HSO₄)₄ et 81,4% poids de H₂SO₄.

On procède alors à une imprégnation à sec de 10 g de la silice activée ci-dessus par 47,5 g de la phase décrite ci-avant. Le solide ainsi obtenu possède une teneur pondérale en phase acide ($H_2SO_4 + HB(HSO_4)_4$) égale à 82,6% poids et en
5 acide sulfurique égale à 67,23% poids. Le nombre de mole d'acide sulfurique par gramme de catalyseur est donc égal à $6,86 \cdot 10^{-3}$ Mol.

10 Le catalyseur est conservé à l'abri de l'humidité sous argon.

Conditions d'alkylation de l'isoparaffine par le butène-2

La réaction d'alkylation est réalisée dans un réacteur de
15 type Grignard d'un volume égal à 500 cm³, et où l'agitation est réalisée au moyen d'une hélice marine tournant à 600 tours/minutes. Une partie de l'effluent sortant du réacteur est recyclé vers l'entrée du réacteur. Le débit de recycle est égal à 600 cm³/h. La partie de l'effluent qui n'est pas
20 recyclé vers le réacteur est envoyée dans une zone de séparation isoparaffine-alkylat qui fonctionne comme un ballon de flash. L'analyse de la composition pondérale de l'alkylat est effectuée sur la totalité de la phase liquide avant détente dans le ballon de flash. Le test d'alkylation
25 est effectué à une température égale à -5°C et à une pression égale à 5 bars. La masse de catalyseur présent dans le réacteur est égale à 25 g.

Deux tests de stabilité du catalyseur sont effectués avec
30 un même rapport molaire isobutane/butène moyen égal à 40 (dilution de la charge isobutane+butène stoechiométrique par de l'isobutane de recycle d'une zone de séparation isobutane-alkylat, absente ici mais simulée par l'introduction d'un large excès d'isobutane à l'entrée du
35 réacteur), le test selon l'invention est réalisé en utilisant une injection de l'oléfine selon un régime

transitoire, le test de comparaison est réalisé en injectant à un débit continu un mélange d'isobutane et de butène de même composition moyenne que celui du test précédent. Dans les deux cas les débits horaires moyens de butène sont
5 identiques et correspondent à une pph égale à 0,1 g de butène/g catalyseur/h.

Dans les exemples 1 et 2 l'isobutane en excès n'est pas recyclé. Les exemples 1 et 2 se réalisent parfaitement en
10 utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur.

Exemple 1 : mise en oeuvre non conforme à l'invention

Le réacteur est alimenté en continu par un mélange
15 isobutane-butène contenant 2,36 % poids de butène. Le débit horaire de ce mélange est égal à 194 cm³/h.

La productivité du catalyseur mesurée par le test d'alkylation et correspondant à une sélectivité en C8
20 supérieure ou égale à 80% poids est mesurée comme égale à 28 g d'alkylat par g de catalyseur.

Exemple 2 : mise en oeuvre conforme à l'invention

25 Le réacteur est alimenté par un débit continu d'isobutane égal à 185,3 cm³/h. Toutes les 60 secondes, on introduit un mélange stoechiométrique d'isobutane et de butène (contenant 49% poids de butène) à un débit de 258 cm³/h pendant 2 secondes. De l'oléfine est donc injectée pendant 2 secondes
30 toutes les minutes. Ce cycle est répété pendant toute la durée du test d'alkylation.

La quantité de butène introduite pendant les 2 secondes d'injection est égale à 0,042 g soit 0,75 10⁻³ Mole. Le
35 rapport molaire acide sulfurique/butène est donc égal à 227.

La productivité du catalyseur mesurée par le test d'alkylation et correspondant à une sélectivité en C8 supérieure ou égale à 80% poids est mesurée comme égale à 110 g d'alkylat par g de catalyseur.

5

L'utilisation d'un mode d'injection transitoire de l'oléfine permet d'améliorer nettement la productivité, donc la stabilité, du catalyseur.

REVENDICATIONS

1/ Procédé d'alkylation d'au moins une isoparaffine par au moins une oléfine en présence d'un catalyseur d'alkylation,
5 le procédé étant caractérisé en ce que la charge est introduite dans la zone de réaction (R) périodiquement.

2/ Procédé d'alkylation selon la revendication 1 d'au moins une isoparaffine par au moins une oléfine en présence d'un
10 catalyseur d'alkylation consistant à traiter une charge (i) comprenant un mélange sensiblement stoechiométrique d'au moins une isoparaffine et d'au moins une oléfine, le procédé étant caractérisé en ce qu'une partie au moins de la
15 fraction d'isoparaffine recueillie après soutirage de la zone de réaction (R) est recyclée vers la zone de réaction et en ce que d'une part la charge est injectée périodiquement dans la zone de réaction et d'autre part la fraction d'isoparaffine recyclée dans la zone de réaction est injectée en continu dans cette zone de réaction.

20 3/ Procédé selon la revendication 2 dans lequel la charge à traiter est introduite dans la zone de réaction selon un régime transitoire qui comporte deux périodes de temps, une première période pendant laquelle la dite charge et la
25 fraction recyclée d'isoparaffine sont introduites dans la zone de réaction et une deuxième période pendant laquelle seule la dite fraction recyclée d'isoparaffine est recyclée dans la zone de réaction.

30 4/ Procédé d'alkylation selon la revendication 3 dans lequel on traite une charge comprenant d'une part au moins une isoparaffine et d'autre part au moins une oléfine contenant généralement de 3 à 6 atomes de carbone par molécule, en présence d'un catalyseur liquide ou solide d'alkylation,
35 ledit procédé comprenant :

a) l'introduction et la mise en contact avec le catalyseur présent dans au moins une zone réactionnelle R des composés suivants:

- 5 (i) ladite charge, de préférence introduite au moins à l'entrée d'une zone R,
 (ii) l'effluent liquide décrit en b), introduit au moins à l'entrée de la zone R, de préférence introduit totalement à l'entrée de la zone R, et,
10 (iii) l'effluent liquide décrit en d), de préférence introduit au moins à l'entrée de la zone R ,

b) le recyclage d'une partie de l'effluent liquide sortant de la zone réactionnelle R vers l'entrée de ladite zone R,

15

c) l'introduction d'une autre partie de l'effluent liquide sortant de la zone réactionnelle R dans une zone de séparation isoparaffine/normal-paraffine/alkylat S,

20 d) le recyclage d'au moins la majeure partie de l'effluent liquide riche en isoparaffine de la zone S en zone réactionnelle R,

e) l'obtention d'un alkylat à titre de produit, soutiré de
25 la partie inférieure dans la zone S, le procédé étant caractérisé en ce que l'on opère selon le dit régime transitoire.

5/ Procédé selon la revendication 4 dans lequel on introduit
30 la charge, c'est-à-dire le composé (i) décrit en a), en plusieurs points de la zone R, ces différents points d'injection du composé (i) étant répartis le long de la zone réactionnelle, et un de ces points d'injection étant l'entrée de ladite zone.

35

6/ Procédé selon la revendication 4 dans lequel on introduit le composé (ii) décrit en a), en plusieurs points de la zone R, ces différents points d'injection du composé (ii) étant répartis le long de la zone réactionnelle, et un de ces points d'injection étant l'entrée de ladite zone.

7/ Procédé selon la revendication 4 dans lequel on introduit le composé (iii) décrit en a), en plusieurs points de la zone R, ces différents points d'injection du composé (iii) étant répartis le long de la zone réactionnelle, et un de ces points d'injection étant l'entrée de ladite zone.

8/ Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 dans lequel les fractions des composés (i) à (iii) décrits en a) qui sont introduites dans la zone R sont mélangées ensemble en partie ou en totalité, de préférence en totalité, avant d'être introduites dans ladite zone.

9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la température dans la zone réactionnelle R est généralement comprise entre -30 et +5°C, de préférence entre -15 et +5°C, et la pression est telle que tout produit injecté dans la zone R, à quel que niveau d'injection que ce soit, est liquide à l'injection dans ladite zone.

10/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel la charge a été séchée sur tamis moléculaire et hydrogénée sélectivement avant son introduction dans la conduite où est réalisée l'adsorption de l'oléfine sur le catalyseur.

11/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le rapport du débit massique de la partie de l'effluent liquide sortant de la zone réactionnelle R recyclée décrite en b) et du débit massique du composé (iii) est généralement compris entre 2 et 10000.

12/ Procédé selon l'une des revendications 3 à 11 dans lequel la charge à traiter est introduite selon un régime transitoire : deux périodes de temps étant alors à considérer : (1) une période pendant laquelle la charge et l'isoparaffine recyclée sont introduits dans la zone de réaction R et (2) une période pendant laquelle seule l'isoparaffine recyclée est introduite dans la zone R, la période (1) pendant laquelle la charge est injectée correspondant à une durée comprise entre 0,1 et 10 secondes, la période (2) pendant laquelle la charge n'est pas injectée étant comprise entre 30 secondes et 10 minutes.

13/ Procédé selon l'une des revendications 3 à 11 dans lequel le débit massique de charge introduite dans la zone de réaction R pendant la première période est choisi tel que le rapport entre le nombre de mole d'acide du catalyseur et le nombre de mole d'oléfine injectée pendant ladite période est compris entre 10 et 1000.

14/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel les réactifs sont introduits de façon à ce que la vitesse spatiale horaire, exprimée en poids d'oléfine(s) introduite(s) par unité de poids du catalyseur présent dans la zone R et par heure, soit généralement comprise entre 0,01 et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,02 et 2 h⁻¹, et de manière encore plus préférée entre 0,025 et 1 h⁻¹.

15/ Procédé selon l'une des revendications 4 à 14 dans lequel le rapport molaire somme de [somme de l'isoparaffine (isobutane et/ou isopentane) présente dans les composés (i) et (iii) décrite en a)] / [somme de la ou les oléfine(s) présente(s) dans les composés (i) et (ii) décrite en a) et b)] est compris entre 1 et 100.

16/ Procédé selon l'une des revendications 4 à 15 dans lequel on utilise plusieurs réacteurs en série, en

introduisant l'isoparaffine provenant de la zone de
séparation S (composé (iii)) à l'entrée du premier réacteur,
les oléfines étant alors introduites à l'entrée de chacune
des conduites d'adsorption de l'oléfine sur le catalyseur
5 des réacteurs.

17/ Procédé selon l'une des revendications 4 à 15 dans
lequel on utilise plusieurs réacteurs en parallèle, chacun
des réacteurs recevant une partie de l'effluent (iii)
10 (recyclé) ainsi que les quantités appropriées d'oléfines et
d'isoparaffine (frais et recyclé depuis la tête de la
colonne à distiller S).

18/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans
15 lequel on soutire en continu ou en discontinu du catalyseur
de la zone de réaction R et on introduit en continu ou en
discontinu du catalyseur frais de façon à maintenir à un
niveau constant la qualité de l'alkylat produit.

20 19/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans
lequel le catalyseur est à base d'acide sulfurique.

FIG.1

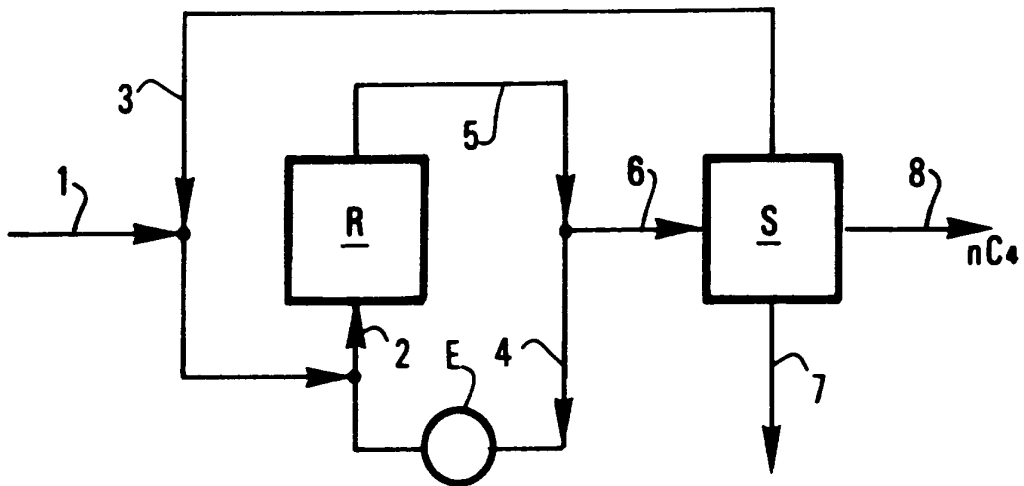
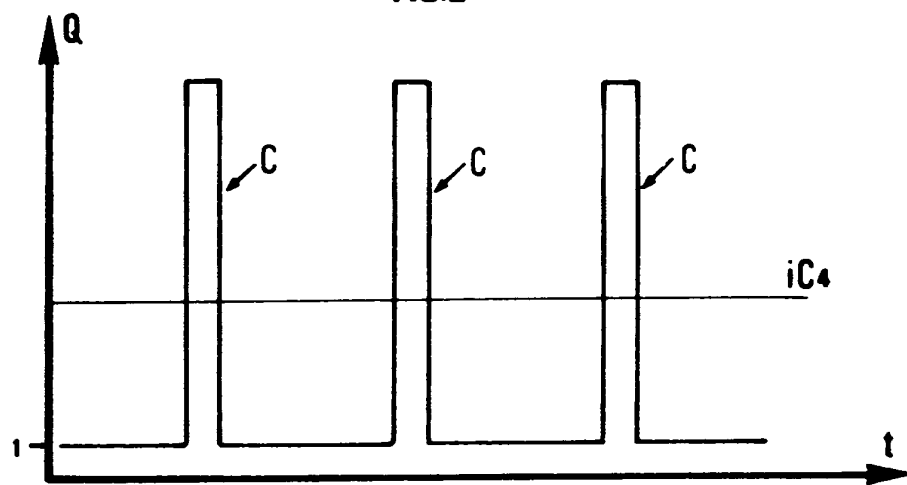


FIG.2



RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2732012
N° d'enregistrement
nationalFA 511803
FR 9503591

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 584 006 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) -----	4-19
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 Novembre 1995		Van Geyt, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		