

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : 2 706 888

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

①2 N° d'enregistrement national : 93 07878

①5 Int Cl<sup>f</sup> : C 07 C 15/02 , 2/66 , 2/86 , 15/073 , 15/085

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

①22 Date de dépôt : 25.06.93.

①30 Priorité :

①43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 30.12.94 Bulletin 94/52.

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

①60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

①72 Inventeur(s) : Marcilly Christian, Leger Gérard,  
Duplan Jean-Luc, Renard Pierre et Joly Jean-François.

①73 Titulaire(s) :

①74 Mandataire :

①54 Procédé d'alkylation d'aromatiques.

①57 L'invention concerne un procédé d'alkylation comprenant :

a) l'introduction et la mise en contact avec le catalyseur dans une zone réactionnelle R d'au moins du benzène et d'au moins une oléfine et/ou un alcool, d'au moins une partie de l'effluent liquide de c), et des composés de l'avant dernière étape ci-dessous.

b) l'introduction de la majeure partie de l'effluent de R dans une zone de séparation SGL.

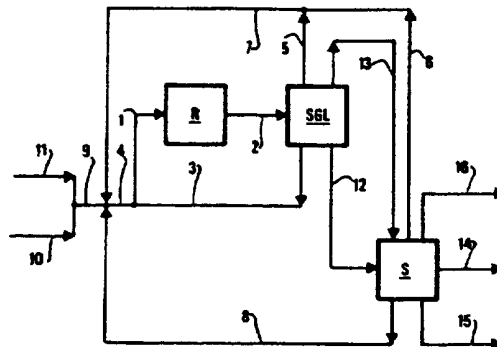
c) le recyclage d'une partie de l'effluent liquide de SGL en R.

d) l'introduction d'une autre partie de l'effluent liquide de SGL dans une zone de séparation S, d'où l'on peut soutirer notamment du gaz, du benzène, des hydrocarbures polyalkylés et monoalkylés,

puis :

- le recyclage de la majeure partie du benzène et d'une partie au moins des polyalkylés de S en R,
- l'obtention en sortie de S de gaz, de polyalkylés (purgés), et de monoalkylés (produit).

L'invention concerne aussi l'utilisation dudit procédé pour la production d'éthylbenzène ou de cumène.



FR 2 706 888 - A1



Le procédé de la présente invention est un procédé d'alkylation du benzène dans lequel on traite, d'une part au moins du benzène et d'autre part une charge comprenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par les oléfines contenant de 2 à 3 atomes de carbone par molécule et les alcools contenant de 2 à 3 atomes de carbone par molécule, en présence d'un catalyseur d'alkylation.

Par rapport aux procédés d'alkylation des aromatiques de l'art antérieur (voir par exemple US-A-4341903, US-A-4169111, US-A-4459426, US-A-4922053 et US-A-5003119), le procédé selon la présente invention possède un certain nombre d'avantages parmi lesquels on peut citer :

- les réactions d'alkylation et de transalkylation sont effectuées dans le même réacteur et avec le même catalyseur,
- le recyclage d'une part importante de l'effluent sortant du réacteur, après passage en zone de séparation gaz-liquide, permet de diluer le ou les éléments (oléfine(s) et/ou alcool (s)) en entrée de réacteur, ce qui permet de contrôler la température de réaction avec précision et d'obtenir ainsi un fonctionnement plus isotherme du réacteur malgré une réaction fortement exothermique.
- le recyclage, en entrée de réacteur R, d'un effluent liquide riche en benzène permet de réduire le taux de benzène allant en distillation, ce qui permet de diminuer la consommation en énergie du procédé.

Le procédé selon l'invention comprend (voir figure) :

- a) l'introduction et la mise en contact avec le catalyseur présent dans une zone réactionnelle R des composés suivants :
  - (i) au moins du benzène (10), à l'entrée de la zone R,
  - (ii) ladite charge (11) (de préférence introduite au moins à l'entrée de la zone R),

- (iii) une partie (3) de l'effluent liquide décrit en c), ladite partie étant introduite au moins à l'entrée de la zone R, de préférence totalement à l'entrée de ladite zone, et,
- 5 (iv) une partie (8) de l'effluent liquide décrit en g) (de préférence introduite au moins à l'entrée de la zone R),
- (v) la majeure partie de l'effluent liquide décrit en f) (6) (de préférence introduite au moins à l'entrée de la zone R),
- 10 b) l'introduction par (2) de la majeure partie de l'effluent sortant de la zone R, éventuellement après refroidissement, en zone de séparation gaz-liquide SGL, la pression de ladite zone SGL étant, de préférence, sensiblement égale à celle de la zone réactionnelle R, un effluent liquide et un effluent gazeux étant soutirés par ladite zone SGL,
- 15 c) le recyclage d'une partie (3) dudit effluent liquide, éventuellement refroidi, ledit effluent liquide renfermant à ce stade essentiellement du benzène, des composés monoalkylés et des composés polyalkylés, de la zone SGL en zone R,
- 20 d) l'introduction d'une autre partie (12) de l'effluent liquide de la zone SGL en zone de séparation S,
- 25 e) l'introduction de la majeure partie (13) de l'effluent gazeux de la zone SGL en zone de séparation S et le recyclage éventuel vers R d'une mineure partie de cet effluent.
- f) le recyclage de la majeure partie d'un l'effluent liquide (6) riche en benzène de la zone S en zone R,
- 30 g) le recyclage d'une partie (8) d'un effluent liquide comprenant des composés polyalkylés (c'est-à-dire essentiellement di, tri et tétra-alkylbenzènes) de la zone S en zone R,
- 35 h) l'obtention de composés monoalkylés à titre de produit (14) de la zone S,

- i) l'obtention éventuelle et préférée d'un effluent liquide (15) comprenant des composés polyalkylés et pouvant éventuellement comprendre une fraction plus lourde que les tétraalkylés à titre de purge de la zone S, et
- 5 j) l'obtention éventuelle de composés gazeux (16) à titre de purge de la zone S.

10 Selon une mise en oeuvre de l'invention, indépendante ou non de la mise en oeuvre précédente, il est possible d'introduire la partie de l'effluent liquide décrit en g) qui est recyclée vers la zone R (composé (iv)), en plusieurs points de la zone réactionnelle R. Ces différents points d'injection du composé (iv) 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  
15 opératoires et les composés présents dans la zone R.

20 Selon une autre mise en oeuvre de l'invention, indépendante ou non des mises en oeuvre précédentes, il est possible d'introduire la charge d'oléfine(s) et ou d'alcool(s) (composé (ii)) en plusieurs points de la zone R. Ces différents points d'injection du composé (ii) 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 la façon la plus avantageuse pour le déroulement de la réaction, selon les conditions opératoires et les composés présents dans la zone R.

25

Selon une mise en oeuvre de l'invention, indépendante ou non des mises en oeuvre précédentes, il est possible d'introduire la partie de l'effluent liquide décrit en f) qui est recyclée vers la zone R (composé (v)), en plusieurs points de la zone réactionnelle R. Ces différents points d'injection du composé (v)  
30 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.

35 De préférence, les fractions des composés (ii) à (v) décrits en a) qui sont introduites à l'entrée de la zone R sont mélangées ensemble et avec le

composé (i), en partie ou en totalité, de préférence en totalité, avant d'être introduites dans ladite zone.

5 Selon une mise en oeuvre de l'invention, indépendante ou non des mises en oeuvre précédentes, l'effluent gazeux décrit en b) est recyclé en mineure partie de la zone SGL en zone R, ladite mineure partie étant de préférence introduite au moins à l'entrée de ladite zone. Il est possible d'introduire ladite partie en plusieurs points de la zone réactionnelle R, ces différents points d'injection étant répartis le long de la zone réactionnelle R et un de ces points  
10 d'injection étant 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. Dans le cas d'une mise en oeuvre préférée selon l'invention, il est possible de mélanger ensemble en partie ou en totalité, de préférence en totalité, ladite mineure partie de  
15 l'effluent gazeux décrit en b) et éventuellement recyclée de la zone SGL en zone R, et la majeure partie de l'effluent liquide décrit en f) (c'est-à-dire la majeure partie du composé (v)).

20 Dans une mise en oeuvre préférée de l'invention, indépendante ou non des mises en oeuvre précédentes, la zone réactionnelle fonctionne en lit(s) fixe(s).

La température dans la zone réactionnelle R est généralement comprise entre 20 et 400 °C, de préférence entre 150 et 400 °C.

25 Les réactions d'alkylation du benzène et de transalkylation des polyalkylbenzènes, qui sont mises en oeuvre dans la zone réactionnelle R, sont habituellement effectuées en phase liquide ou en phase supercritique. Dans le cadre de la présente invention, la pression dans la zone réactionnelle est comprise entre 1 et 10 MPa, et de préférence entre 2 et 7 MPa.

30 Le rapport des débits massiques du composé (iii), c'est-à-dire de la partie de l'effluent liquide de la zone SGL recyclée décrite en c), et de la somme des composés (i) et (ii), c'est-à-dire du benzène et de la charge, est généralement compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 10.

35

Les réactifs sont introduits de façon à ce que la vitesse spatiale horaire, exprimée en volume d'hydrocarbures liquides introduit(s) par unité de volume du catalyseur et par heure, soit généralement comprise entre 0,5 et 50 h<sup>-1</sup>.

5 A titre d'exemple, le catalyseur présent dans la zone R peut contenir une zéolithe Y désaluminée de rapport atomique Si/Al global supérieur à 4, de préférence compris entre 8 et 70 et ne contenant pas d'espèces aluminiques extra-réseau.

10 Ladite zéolithe Y désaluminée est employée seule ou en mélange avec un liant ou une matrice généralement choisis dans le groupe formé par les argiles, les alumines, la silice, la magnésie, la zircone, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et toute combinaison d'au moins deux de ces oxydes comme la silice-alumine, la silice-magnésie. Toutes les méthodes connues  
15 d'agglomération et de mise en forme sont applicables, telles que, par exemple, l'extrusion, le pastillage ou la coagulation en gouttes.

On utilise ainsi à titre d'exemple dans le procédé selon l'invention au moins un catalyseur à base de zéolithe Y désaluminée, contenant généralement 1 à 100 %, de préférence 20 à 98 % et, par exemple 40 à 98 % de ladite zéolithe  
20 Y désaluminée et 0 à 99 %, de préférence 2 à 80 %, et, par exemple, 2 à 60 % en poids d'une matrice.

Les zéolithes Y désaluminées et leur préparation sont bien connues. On pourra par exemple se référer au brevet US-A-4738940.

25 La zéolithe Y utilisée à titre d'exemple dans la présente invention est une zéolithe acide HY caractérisée par différentes spécifications, dont les méthodes de détermination sont précisées dans la suite du texte.

30 De façon préférée, la proportion d'espèces aluminiques extra-réseau de ladite zéolithe Y désaluminée utilisée à titre d'exemple dans la présente invention est très faible voire nulle. Ainsi la teneur en espèces aluminiques est telle que l'on ne détecte pas de signal attribuable à de telles espèces, soit par résonance magnétique nucléaire au <sup>27</sup>Al en utilisant la technique de la  
35 rotation à l'angle magique, soit par spectroscopie infrarouge dans la région des groupes hydroxyles ; de manière plus quantitative, le rapport de l'intensité

des signaux réseau) sur l'intensité des signaux correspondant aux espèces aluminiques de charpente est inférieur à 0,05, pour les deux techniques de caractérisation.

- 5 Les différentes caractéristiques précédentes peuvent être mesurées par les méthodes suivantes :
- le rapport atomique Si/Al global peut être mesuré par analyse chimique. Quand les quantités d'aluminium sont faibles, par exemple inférieures à 2 % poids, il est opportun d'utiliser une méthode de dosage par spectrométrie d'adsorption atomique, pour plus de précision.
  - le paramètre de maille peut être calculé à partir du diagramme de diffraction des rayons X, selon la méthode décrite dans la fiche ASTM D 3942-80 lorsque la cristallinité du produit est suffisante.
  - la surface spécifique est par exemple déterminée par mesure de l'isotherme d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide et calculée selon la méthode classique B.E.T. Les échantillons sont prétraités, avant la mesure, à 500 °C sous balayage d'azote sec.
  - les pourcentages de reprise en eau (ou capacité d'adsorption de vapeur d'eau) sont par exemple déterminés à l'aide d'un appareillage classique de gravimétrie. L'échantillon est prétraité à 400 °C sous vide primaire, puis porté à une température stable de 25 °C. On admet ensuite une pression d'eau de 347 Pa, ce qui correspond à un rapport  $P/P_0$  d'environ 0,10 (rapport entre la pression partielle d'eau admise dans l'appareil et la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de 25 °C).
- 3 0 La zéolithe Y désaluminée, telle que décrite précédemment et utilisée à titre d'exemple dans l'invention, est par exemple fabriquée, généralement à partir d'une zéolithe NaY, par une combinaison appropriée de deux traitements de base : (a) un traitement hydrothermique qui associe température et pression partielle de vapeur d'eau, et (b) un traitement acide par, de préférence, un acide minéral fort et concentré.

Généralement la zéolithe NaY à partir de laquelle on prépare la zéolithe Y utilisée à titre d'exemple dans l'invention possède un rapport atomique Si/Al global compris entre environ 1,8 et 3,5 ; il convient au préalable d'en abaisser la teneur pondérale en sodium à moins de 3 %, de préférence, à moins de 5 2,5 %. L'abaissement de la teneur en sodium peut s'effectuer par échanges ioniques de la zéolithe NaY dans des solutions de sels d'ammonium tel que nitrate, sulfate ou oxalate de concentration en ammonium comprise entre 0,01 et 10N, à une température comprise entre 10 et 180 °C (échange sous pression autogène éventuellement), pendant une durée généralement 10 supérieure à 10 minutes. La zéolithe NaY possède en outre une surface spécifique généralement comprise entre environ 750 et 950 m<sup>2</sup>/g.

L'utilisation du procédé selon l'invention concerne généralement la production d'éthylbenzène par alkylation du benzène par l'éthylène ou la 15 production de cumène par alkylation du benzène par le propylène et/ou l'alcool isopropylique.

La figure jointe illustre l'invention, et plus précisément une mise en oeuvre préférée du procédé selon l'invention, sans en limiter la portée. Elle concerne 20 la production de l'un des composés suivants : l'éthylbenzène ou le cumène, par alkylation du benzène selon le procédé de la présente invention.

On fait réagir, dans une zone de réaction R contenant au moins un lit fixe de catalyseur à base de zéolithe Y désaluminée, du benzène avec une charge 25 renfermant au moins un composé choisi dans le groupe formé par les mono-oléfines (éthylène et propylène notamment) et l'isopropanol.

Le mélange en phase liquide, comprenant au moins le benzène (ligne 10) et ladite charge (ligne 11), est introduit par la ligne (1) dans la zone 30 réactionnelle R. Au moins la majeure partie de l'effluent liquide sortant de la zone R par la ligne (2) est introduit dans une zone de séparation gaz-liquide SGL dont la pression est voisine de la pression de la zone réactionnelle R. On soutire au moins un effluent gazeux et au moins un effluent liquide de ladite zone SGL. Une partie de l'effluent liquide de la zone SGL, renfermant 35 essentiellement du benzène, des composés monoalkylés et des composés polyalkylés, est recyclée, après avoir été éventuellement refroidie, vers la



- zone R par la ligne (3) puis par la ligne (1) après mélange avec l'effluent liquide provenant de la conduite (4). L'autre partie de l'effluent liquide non recyclé de la zone SGL est envoyée par la ligne (12) vers une zone de séparation S. On soutire par la ligne (8) une partie d'un effluent liquide riche en composés polyalkylés provenant de la zone de séparation S. Ladite partie est mélangée d'une part avec le mélange de la ligne (9) contenant le benzène et la charge d'oléfine(s) et/ou d'alcool(s) et d'autre part avec l'effluent de la ligne (7) ; ledit effluent de la ligne (7) contient un effluent riche en benzène provenant par la ligne (6) de la zone S et un effluent gazeux éventuel provenant par la ligne (5) de la zone SGL. Finalement, le mélange ainsi obtenu des lignes (7), (8) et (9) forme l'effluent de la ligne (4) qui, après mélange avec celui de la ligne (3), entre dans la zone de réaction R par la ligne (1).
- 1 5 L'effluent gazeux de la zone SGL non recyclé est envoyé vers la zone de séparation S par la ligne (13). L'effluent gazeux de la zone S est purgé de l'unité par la ligne (16). Cette zone de séparation S, qui peut être constituée de plusieurs sections différentes de séparation ou de fractionnement, permet d'obtenir par exemple les 5 effluents suivants :
- 2 0
- un effluent liquide riche en benzène extrait de la zone S par la ligne (6) et qui est recyclé vers la zone réactionnelle R,
  - un effluent liquide très riche en composé aromatique monoalkylé (éthylbenzène ou cumène) que l'on extrait de l'unité par la ligne (14) au titre de produit désiré,
  - un effluent liquide riche en composés polyalkylés qui est extrait de la zone S par la ligne et dont une partie (8) est recyclée vers la zone de réaction R pour produire une quantité supplémentaire d'éthylbenzène ou de cumène par réaction de transalkylation,
  - un effluent liquide éventuel, riche en composés polyalkylés et qui peut contenir des composés de poids moléculaires plus élevés, qui est extrait de la zone S, et de l'unité, par la ligne (15) à titre de purge, et,
- 3 5

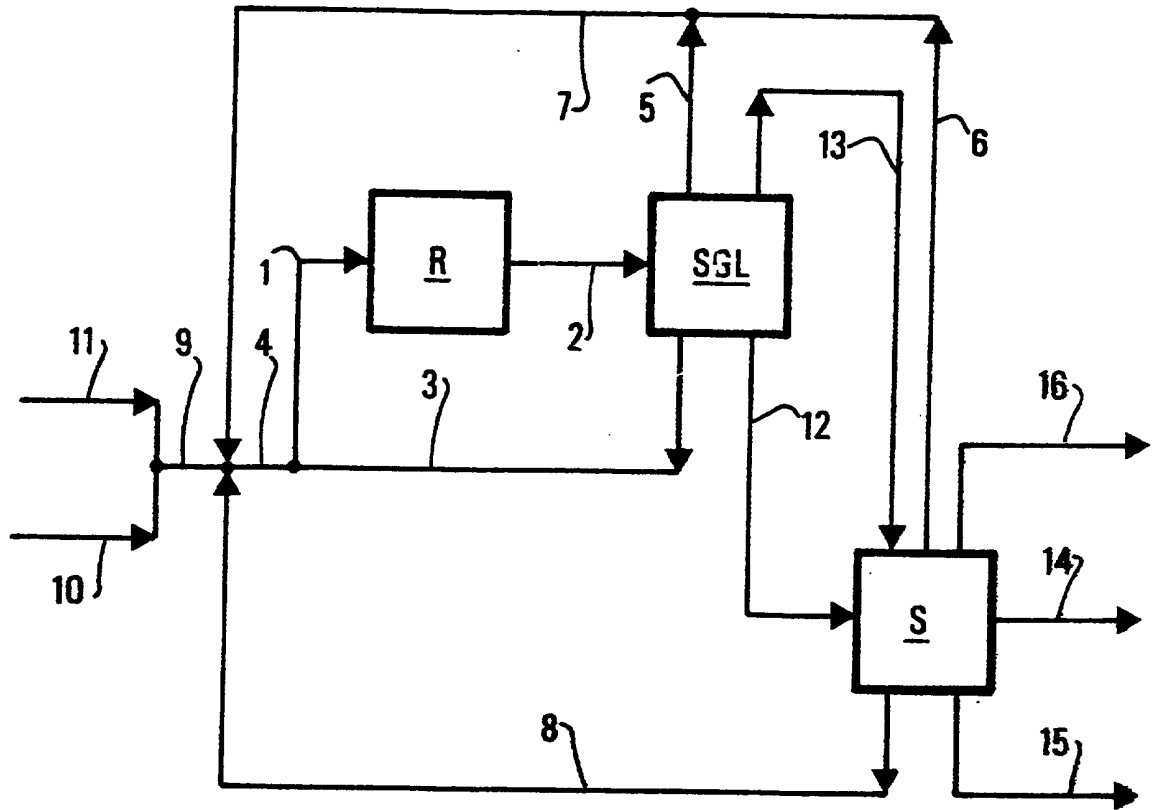
- un effluent gazeux éventuel contenant des composés plus légers que le benzène, tels que l'éthane, le propane, une partie de la charge d'oléfine(s) et/ou d'alcool(s) non converti(e), qui est extrait de la zone S, et de l'unité, par la ligne (16) à titre de purge.

**REVENDEICATIONS**

- 1 - Procédé d'alkylation dans lequel on traite au moins du benzène et une charge comportant au moins un élément choisi dans le groupe formé par les oléfines contenant de 2 à 3 atomes de carbone par molécule et les alcools contenant de 2 à 3 atomes de carbone par molécule, en présence d'un catalyseur d'alkylation ; ledit procédé comprenant :
- 5
- a) l'introduction et la mise en contact avec le catalyseur présent dans une zone réactionnelle R des composés suivant :
- 10
- (i) au moins du benzène, (10)
  - (ii) ladite charge, (11)
  - (iii) une partie (3) de l'effluent liquide décrit en c), ladite partie étant introduite au moins à l'entrée de la zone R,
  - 15 (iv) une partie (8) de l'effluent liquide décrit en g), et ,
  - (v) la majeure partie (6) de l'effluent liquide décrit en f),
- b) l'introduction par (2) de la majeure partie de l'effluent sortant de la zone R dans une zone de séparation gaz-liquide SGL, d'où l'on soutire au moins un effluent gazeux et au moins un effluent liquide,
- 20
- c) le recyclage d'une partie (3) de l'effluent liquide de la zone SGL en zone R,
- d) l'introduction d'une autre partie (12) de l'effluent liquide de la zone SGL dans une zone de séparation S,
- 25
- e) l'introduction de la majeure partie (13) de l'effluent gazeux de la zone SGL en zone de séparation S,
- f) le recyclage de la majeure partie de l'effluent (6) liquide riche en benzène de la zone S en zone R,
- 30
- g) le recyclage d'une partie (8) d'un effluent liquide comprenant des composés polyalkylés de la zone S en zone R,
- 35
- h) l'obtention de composés monoalkylés (14) à titre de produit de la zone S.

- 2 - Procédé selon la revendication 1 tel que l'un au moins des composés choisis dans le groupe formé par les composés (ii), (iv) et (v) décrits en a), est introduit dans la zone R en plusieurs points, dont au moins l'entrée de ladite zone R.
- 5
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 tel que le composé (iii) est introduit en totalité à l'entrée de la zone R.
- 10
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel les fractions des composés (ii) à (v) décrits en a) qui sont introduites ensemble à l'entrée de la zone R sont mélangées ensemble et avec le composé (i), en totalité ou en partie, avant d'être introduites dans ladite zone.
- 15
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel une mineure partie de l'effluent gazeux décrit en b) est recyclée en zone R (5).
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la zone réactionnelle R fonctionne en lit(s) fixe(s).
- 20
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur comprend une zéolithe Y désaluminée et une matrice, ladite zéolithe Y étant une zéolithe HY caractérisée par un rapport atomique Si/Al global supérieur à 4.
- 25
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant en outre l'obtention d'un effluent liquide (15) comprenant des composés polyalkylés à titre de purge de la zone S.
- 30
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant en outre l'obtention de composés gazeux (16) à titre de purge de la zone S.

10 - Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 9 pour la production de l'un des composés suivants : l'éthylbenzène, le cumène.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-2 662 438 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) ---	7
A	DE-A-27 56 221 (MOBIL OIL CORPORATION) * figure * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.5)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
16 Février 1994		Van Geyt, J
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>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</p> <p>T : théorie en 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  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 01.82 (P/MCL)