

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 829 039**

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

②① N° d'enregistrement national : **01 11398**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : **B 01 J 31/02**, B 01 J 31/14, 35/12, C 07 C 2/66, 2/26,  
2/62, 5/22 // (B 01 J 31/02, 105:40, 105:50, 105:60)

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.08.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 07.03.03 Bulletin 03/10.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : *OLIVIER BOURBIGOU HELENE,  
COMMEREUC DOMINIQUE et PELLIER EMMANUEL.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ COMPOSITION DE CATALYSEUR ET DE SOLVANT POUR DES PROCÉDES DE CATALYSE ACIDE.

⑤⑦ Une composition servant de catalyseur et de solvant dans des procédés de catalyse acide comprend au moins un acide de Bronsted, noté HB, dissous dans un milieu liquide ionique comprenant au moins un cation organique Q<sup>+</sup> et un anion A<sup>-</sup>, cette composition étant telle que, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Bronsted sur le liquide ionique est inférieur à 1. Ladite composition peut être utilisée particulièrement dans l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, mais aussi dans l'oligomérisation des oléfines, la dimérisation de l'isobutène, l'alkylation de l'isobutane par les oléfines, l'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et l'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines.

FR 2 829 039 - A1



La présente invention concerne une composition servant de catalyseur et de solvant dans des procédés de catalyse acide.

Elle concerne plus particulièrement une composition résultant de la dissolution d'au moins un acide de Brønsted, noté HB, dans un milieu liquide ionique comprenant au moins un cation organique  $Q^+$  et un anion  $A^-$  et dans laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1.

Elle concerne encore les procédés de catalyse acide utilisant ladite composition, et plus particulièrement l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, mais aussi l'oligomérisation des oléfines, la dimérisation de l'isobutène, l'alkylation de l'isobutane par les oléfines, l'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et l'isomérisation des n-oléfinés en iso-oléfinés.

Les réactions de catalyse acide, en particulier l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques avec les oléfines, sont des réactions industrielles très importantes, qui trouvent des applications dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie, notamment pour l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques la production de LABs (pour "Linear Alkyl Benzenes"), qui sont les premiers intermédiaires pour la synthèse de détergents biodégradables.

Les catalyseurs acides utilisés par les méthodes conventionnelles, notamment pour l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, sont des acides de Lewis et/ou de Brønsted. Les plus couramment utilisés sont l'acide hydrofluorique (HF), l'acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ ), le trifluorure de bore ( $BF_3$ ), le trichlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ), les catalyseurs solides tels que les zéolithes, ou la combinaison de ces différents acides. Cependant, l'utilisation de ces acides présente des inconvénients, en particulier en raison des mesures de plus en plus strictes visant la protection de l'environnement. Par exemple, l'utilisation de HF, toxique, volatil et corrosif, implique le déploiement d'importantes mesures de sécurité vis-à-vis des opérateurs et des équipements. L'acide sulfurique concentré, peu actif, nécessite la mise en œuvre de volumes d'acide importants, qui génèrent des rejets, essentiellement des sels inorganiques, qui doivent être mis aux normes de l'environnement avant d'être rejetés. Le trichlorure d'aluminium, pourtant encore largement utilisé industriellement, pur ou complexé avec une base (souvent appelé « red oils »), est consommé en large quantité. De plus, ce type de catalyseur ne se sépare pas aisément des produits de la réaction. La récupération des produits est alors réalisée après destruction du

5 catalyseur, ce qui, d'une part, génère des quantités importantes de rejets, et, d'autre part, se traduit par un coût supplémentaire pour le procédé. En conséquence, on voit actuellement se développer une recherche intensive pour remplacer ces catalyseurs.

5 Les catalyseurs solides tels que les zéolithes apportent une amélioration en ce qui concerne la séparation des produits et le recyclage du catalyseur, mais imposent des températures de réaction souvent plus élevées.

10 Les demandes de brevets WO-A-95/21806, WO-A-98/03454 et WO-A-00/41809 décrivent des procédés pour produire des alkylaromatiques, comme des LABs, par exemple du dodécylbenzène à partir de benzène et de dodécène, ou de l'éthylbenzène par réaction du benzène avec l'éthylène et les documents EP-A-693088 et EP-B-576323 des procédés de conversion d'oléfines par catalyse acide, qui, dans leur ensemble, utilisent comme catalyseurs des liquides ioniques non-aqueux résultant de la mise en contact d'halogénures d'ammonium quaternaires et/ou d'halohydrates d'amine primaire, secondaire ou tertiaire et/ou 15 d'halogénures de phosphonium quaternaires avec un acide de Lewis tel qu'un halogénure d'aluminium, comme par exemple le trichlorure d'aluminium. Ces catalyseurs liquides peuvent également être, de façon améliorée, pré-mélangés avec l'hydrocarbure aromatique.

20 L'avantage de ces systèmes catalytiques liquides est qu'ils sont peu miscibles avec les produits de la réaction, ceux-ci pouvant être séparés par décantation. La phase catalytique peut alors être recyclée et réutilisée, les consommations de catalyseur sont ainsi réduites. Cependant, ces systèmes présentent encore des limitations. Par exemple, ces milieux ioniques sont 25 sensibles à l'humidité. En présence de protons, le milieu ionique peut générer de l'acide chlorhydrique par réaction avec l' $\text{AlCl}_3$ , potentiellement présent dans le milieu, ce qui peut entraîner la formation d'impuretés organiques chlorées et contaminer les produits.

30 La demande de brevet WO-A-00/16902 décrit l'utilisation d'un liquide ionique ne contenant pas d'acidité de Lewis obtenu par réaction d'un composé azoté (par exemple une amine ou un ammonium quaternaire) ou phosphoré avec un acide de Brønsted en quantités telles que le rapport dudit composé azoté ou phosphoré sur l'acide soit inférieur à 1. Ces milieux sont utilisés pour catalyser notamment l'alkylation du benzène avec le décène-1.

Il a maintenant été trouvé que l'addition d'au moins un acide de Brønsted, noté HB, dans un liquide ionique de composition  $Q^+A^-$  et dans laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1, conduit à des compositions liquides qui peuvent être  
5 utilisés comme catalyseurs et solvants pour des réactions de catalyse acide. A titre d'exemples, on pourra les utiliser plus particulièrement pour les réactions d'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, mais aussi pour les réactions d'oligo-  
mérisation des oléfines, de dimérisation de l'isobutène, d'alkylation de l'isobutane par les oléfines, d'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et d'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines.  
10

L'utilisation de ces catalyseurs-solvants présente un certain nombre d'avantages. L'acide de Brønsted dissous dans le liquide ionique libère un proton qui est peu solvaté par le milieu en raison du faible pouvoir nucléophile de ses anions  $A^-$ . La force de l'acide de Brønsted, qui dépend d'une part de sa rapidité à  
15 libérer un proton (acide fort) et d'autre part de la force de solvatation de ce proton par le milieu environnant, se trouve exaltée, ce qui conduit à des activités plus élevées en catalyse.

Par ailleurs, les produits formés par les réactions de catalyse acide telles que l'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, l'oligomérisation des oléfines, la  
20 dimérisation de l'isobutène, l'alkylation de l'isobutane par les oléfines, l'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines, et l'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines sont en général peu miscibles avec les liquides ioniques contenant l'acide de Brønsted. Ils peuvent être séparés par décantation et la phase catalytique peut être recyclée.

25 De plus, comme la solubilité dans la phase ionique des produits primaires de réaction, est souvent plus faible que celle des réactifs, ces intermédiaires réactionnels sont extraits de la phase catalytique dès qu'ils se forment, avant même qu'ils n'aient pu réagir, de façon consécutive, avec une autre mole de réactif. Les sélectivités se trouvent donc améliorées.

30 L'objet de l'invention est une composition servant de catalyseur et de solvant comprenant au moins un acide de Brønsted, noté HB, dissous dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique (milieu de type « sels fondus ») de formule générale  $Q^+A^-$ , dans laquelle  $Q^+$  représente un cation organique et  $A^-$  représente un anion et pour laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport

molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1, de préférence de 0,01 à 0,7.

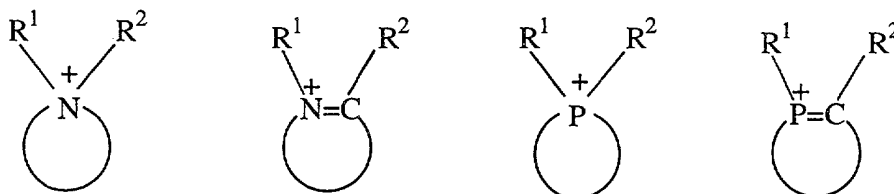
Un autre objet de l'invention consiste en divers procédés de catalyse acide utilisant une composition catalytique comprenant au moins un acide de Brønsted noté HB, dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique, ledit milieu ayant pour formule générale  $Q^+ A^-$ , dans laquelle  $Q^+$  représente un cation organique et  $A^-$  représente un anion et pour laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1, de préférence de 0,01 à 0,7. A titre d'exemples, on pourra utiliser ladite composition plus particulièrement pour les procédés d'alkylation d'hydrocarbures aromatiques, mais aussi pour l'oligomérisation des oléfines, la dimérisation de l'isobutène, l'alkylation de l'isobutane par les oléfines, l'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et l'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines.

Le milieu de type « sels fondus » dans lequel est dissous l'acide de Brønsted selon l'invention a pour formule générale  $Q^+ A^-$  dans laquelle  $Q^+$  représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et/ou un trialkylsulfonium et  $A^-$  représente tout anion connu comme étant non-coordinant et susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire au-dessous de 150°C.

Les anions  $A^-$  utilisables dans le cadre de l'invention seront de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), fluorosulfonate, sulfates, phosphates, perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), perfluorosulfonamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyle  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ), fluorosulfonamides, perfluorosulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle  $C(CF_3SO_2)_3^-$ ) et carboranes.

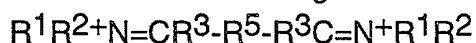
Les ammonium et/ou phosphonium quaternaires utilisés selon l'invention, répondent de préférence aux formules générales  $NR^1R^2R^3R^4+$  et  $PR^1R^2R^3R^4+$ , ou aux formules générales  $R^1R^2N=CR^3R^4+$  et  $R^1R^2P=CR^3R^4+$  où  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène à l'exception, pour  $NR^1R^2R^3R^4+$ , du cation  $NH_4^+$ , de préférence un seul substituant représentant l'atome d'hydrogène, ou des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryle, alkyle ou aralkyle, comprenant de 1 à 12

atomes de carbone. Les ammonium et/ou phosphonium peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



- 5 dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant définis comme précédemment.

L'ammonium ou le phosphonium quaternaire peuvent également consister en un cation répondant à l'une des formules générales :



- 10  $R^1R^2+P=CR^3-R^5-R^3C=P+R^1R^2$

dans lesquelles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R<sup>5</sup> représente un reste alkylène ou phénylène.

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

- 20 Le cation ammonium et/ou phosphonium est choisi de préférence dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le diéthylpyrazolium, l'éthyl-3 méthyl-1 imidazolium, le pyridinium, le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium et le méthyléthylpyrrolidinium.

- 25 Les trialkylsulfonium utilisés selon l'invention ont pour formule générale SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3+</sup>, où R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles, alkaryles ou aralkyles, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

- 30 A titre d'exemples des liquides ioniques utilisables selon l'invention, on peut citer l'hexafluorophosphate de N-butylpyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthylpyridinium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le fluorosulfonate de pyridinium, l'hexafluoro-

phosphate de triméthylphénylammonium, le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de triéthylsulfonium, le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de tributylhexylammonium, le trifluoroacétate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium et le bis-trifluorométhylsulfonylamidure de butyl-3 di-méthyl-1,2 imidazolium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ils ont une fonction de catalyseur et de solvant.

Les acides de Brønsted utilisés selon l'invention sont définis comme étant des composés organiques acides susceptibles de donner au moins un proton. Ces acides de Brønsted ont pour formule générale HB, dans laquelle B représente un anion.

Les anions B sont de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), fluorosulfonate, sulfates, phosphates, perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), perfluorosulfonamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyl  $N(CF_3SO_2)_2$ ), fluorosulfonamides, perfluorosulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyl  $C(CF_3SO_2)_3$ ) et carboranes.

Les acides de Brønsted utilisés selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

De façon préférée, dans la formule des acides de Brønsted utilisés selon l'invention B représente un anion de même nature chimique que l'anion A<sup>-</sup> présent dans le liquide ionique. Dans ce cas, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1, de préférence de 0,01 à 0,7.

La composition catalytique de l'invention peut comprendre en outre au moins un acide de Lewis. Les acides de Lewis considérés sont ceux qui sont solubles dans les milieux ioniques. A titre d'exemples, on peut citer le tris-trifluorométhylsulfonate de scandium, tris-trifluorométhylsulfonate d'ytterbium, le tris(bis-trifluorométhanesulfonylamidure) de scandium, le trichlorure d'aluminium, le tétrachlorure de zirconium, le trichlorure de titane, le triphénylbore, le trifluorure de bore et le pentafluorure d'antimoine.

Si on utilise un acide de Lewis, la concentration de cet acide de Lewis dans le liquide ionique n'est pas critique. Elle est avantageusement de 1 à 500 mmoles

de composé acide de Lewis par litre de liquide ionique, de préférence de 2 à 200 mmoles par litre, et de manière plus préférée de 2 à 100, voire de 2 à 50 par litre.

Les composés entrant dans la composition catalytique selon l'invention peuvent être mélangés dans un ordre quelconque. Le mélange peut se faire par  
5 une simple mise en contact suivie d'une agitation jusqu'à formation d'un liquide homogène. Ce mélange peut être fait en dehors du réacteur utilisé pour l'application catalytique ou dans ce réacteur.

Selon l'invention, la composition catalytique telle que définie ci-dessus est utilisée plus particulièrement dans les procédés de catalyse acide, en particulier  
10 les procédés d'alkylation aromatique ainsi que dans les procédés d'oligomérisation des oléfines, de dimérisation de l'isobutène, d'alkylation de l'isobutane par les oléfines, d'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines et d'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines.

Dans les procédés de catalyse acide utilisant la composition catalytique de  
15 l'invention, le rapport volumique entre les réactifs et la composition catalytique peut être de 0,1 à 1000, de préférence de 1 à 100. Il sera choisi de façon à obtenir les meilleures sélectivités.

La réaction peut être conduite en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu avec un ou plusieurs étages de réaction. A la sortie du réacteur, la  
20 phase organique contenant les produits de réaction est séparée.

Dans ces procédés, on peut en outre ajouter à la composition catalytique un solvant organique comme un hydrocarbure aliphatique non ou partiellement miscible avec le liquide ionique qui permet une meilleure séparation des phases. De façon préférée, les procédés sont conduits en l'absence d'eau.

25 Selon l'invention, le procédé de catalyse acide utilisant les compositions catalytiques définies plus haut consiste en un procédé d'alkylation aromatique.

Les agents alkylants susceptibles d'être utilisés sont des oléfines ayant un nombre d'atomes de carbone de 2 à 20. Ces oléfines sont plus particulièrement l'éthylène, ainsi que les butènes, l'hexène-1, l'octène-1, le décène-1, le  
30 dodécène-1, le tétradécène-1, seules ou en mélange, tels qu'on les obtient par exemple dans les procédés de production d'alpha-oléfines par oligomérisation de l'éthylène ou dans les procédés de déshydrogénation des paraffines. Ces oléfines peuvent être utilisées pures ou diluées dans un alcane.



Le rapport molaire entre l'oléfine et l'hydrocarbure aromatique peut aller de 0,05 à 100, et de préférence de 0,1 à 10.

5 La température à laquelle on effectue l'alkylation aromatique va par exemple de -50 °C à 200 °C ; elle est avantageusement inférieure à 100 °C et de préférence de -20 °C à 50 °C. La réaction peut se faire en présence ou en absence de phase vapeur et la pression est la pression autogène ; celle-ci peut aussi être augmentée jusqu'à 100 MPa.

10 La durée de réaction, qui dépend de la température, est comprise entre 1 minute et 10 heures. Elle est réglée de façon à trouver un bon compromis entre conversion et sélectivité.

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

#### **EXEMPLE 1 : Préparation du système catalytique**

15 On a mélangé à température ambiante, sous atmosphère inerte de la boîte à gants, 2,46 g (5,87 mmoles) de bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-1 méthyl-3 imidazolium ( $\text{BMI}^+\text{NTf}_2^-$ ) - préparé à partir de chlorure de butyl-1 méthyl-3 imidazolium et de bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de lithium comme décrit par M. Grätzel dans *Inorganic Chemistry*, 1996, 143, 1168 - avec 0,907 g (3,22 mmoles) d'acide  $\text{HNTf}_2$  préalablement sublimé. Le mélange est agité quelques minutes et conduit à une solution limpide incolore.

#### **20 EXEMPLE 2 : Alkylation de l'o-xylène**

Dans un tube de Schlenk contenant 3,03 g du mélange catalytique préparé ci-dessus, on introduit à température ambiante et sous atmosphère d'argon, un mélange contenant 4,35 mL (35,65 mmoles) d'o-xylène et 0,6 mL (4,77 mmoles) d'hexène-1, tous deux préalablement distillés. Le mélange oléfine-hydrocarbure aromatique forme une phase supérieure non-miscible au liquide ionique. On agite vigoureusement à l'aide d'un barreau magnétique à température ambiante. Au bout de 3 heures, on arrête l'agitation, on prélève un aliquot de la phase surnageante que l'on analyse par chromatographie en phase gazeuse. 98 % de l'hexène-1 a été converti en un mélange contenant 54 % de produits de mono-alkylation et 0,3 % de produits de di-alkylation le reste étant un mélange d'hexènes-2 et -3.

25

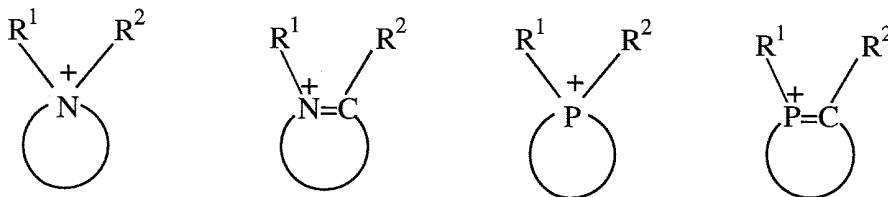
30

**EXEMPLE 3 : Réutilisation du système de l'Exemple 2**

L'ensemble de la phase organique surnageante de l'Exemple 2 est soutirée. On rajoute un mélange contenant 3,89 mL (31,87 mmoles) d'o-xylène et 0,6 mL (4,70 mmoles) d'hexène-1, tous deux préalablement distillés. On opère  
5 comme dans l'exemple 2. Au bout de 3 heures, on arrête l'agitation, on prélève un aliquot de la phase surnageante que l'on analyse par chromatographie en phase gazeuse. 93 % de l'hexene-1 a été converti en un mélange contenant 48 % de produits de mono-alkylation et 0,6 % de produits de di-alkylation, le reste étant un mélange d'hexènes-2 et -3.

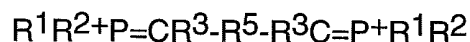
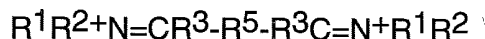
## REVENDEICATIONS

1. Composition catalytique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un acide de Brønsted, noté HB, dissous dans un milieu liquide non-aqueux à caractère ionique de formule générale  $Q^+A^-$ , dans laquelle  $Q^+$  représente un cation organique et  $A^-$  représente un anion et pour laquelle, lorsque A et B sont identiques, le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1
2. Composition catalytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que, dans la formule générale  $Q^+A^-$ , l'anion  $A^-$  est choisi parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, fluorosulfonate, sulfates, phosphates, perfluoroacétates, perfluorosulfonamides, fluorosulfonamides, perfluorosulfométhides et carboranes.
3. Composition catalytique selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que, dans la formule générale  $Q^+A^-$ ,  $Q^+$  représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et/ou un trialkylsulfonium et  $A^-$  représente tout anion connu comme étant non-coordinant et susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire au-dessous de 150°C.
4. Composition catalytique selon la revendication 3 caractérisée en ce que le cation ammonium et/ou phosphonium quaternaire est choisi parmi :
- les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires répondant à l'une des formules générales  $NR^1R^2R^3R^4+$  et  $PR^1R^2R^3R^4+$ , ou à l'une des formules générales  $R^1R^2N=CR^3R^4+$  et  $R^1R^2P=CR^3R^4+$  où  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène à l'exception, pour  $NR^1R^2R^3R^4+$ , du cation  $NH_4^+$ , un seul substituant représentant l'atome d'hydrogène, ou des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
  - les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires dérivés d'hétérocycles azotés ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant définis comme précédemment ;

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



dans lesquelles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R<sup>5</sup> représente un reste alkylène ou phénylène.

- 10 5. Composition catalytique selon la revendication 4 caractérisée en ce que le cation ammonium et/ou phosphonium quaternaire est choisi dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le diéthylpyrazolium, l'éthyl-3 méthyl-1 imidazolium, le pyridinium, le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium et le méthyléthylpyrrolidinium.
- 15 6. Composition catalytique selon la revendication 3 caractérisée en ce que le cation trialkylsulfonium répond à la formule générale SR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3+</sup>, dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone.
- 20 7. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le liquide ionique est choisi parmi l'hexafluorophosphate de N-butylpyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthyl pyridinium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le fluorosulfonate de pyridinium, l'hexafluorophosphate de triméthylphénylammonium, le bis-trifluorométhylsulfonamide de butyl-3 méthyl-1 imidazolium, le bis-trifluorométhylsulfonamide de triéthylsulfonium, le bis-trifluorométhylsulfonamide de tributylhexylammonium, le trifluoroacétate de butyl-3 méthyl-1 imidazolium et le bis-trifluorométhylsulfonamide de butyl-3 di-méthyl-1,2 imidazolium.
- 25

8. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que l'anion B de l'acide de Brønsted est choisi parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, fluorosulfonate, sulfates, phosphates, 5 perfluoroacétates, perfluorosulfonamides, fluorosulfonamides, perfluorosulfométhides et carboranes.
9. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que, dans la formule de l'acide de Brønsted, B représente un anion de même nature chimique que l'anion A présent dans le liquide ionique et le rapport 10 molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est inférieur à 1.
10. Composition catalytique selon la revendication 9 caractérisée en ce que le rapport molaire de l'acide de Brønsted sur le liquide ionique est de 0,01 à 0,7.
11. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un acide de Lewis soluble dans le 15 liquide ionique.
12. Composition catalytique selon la revendication 11 caractérisée en ce que ledit acide de Lewis est choisi parmi le tris-trifluorométhylsulfonate de scandium, tris-trifluorométhylsulfonate d'ytterbium, le tris(bis-trifluorométhanesulfonyl- 20 amidure) de scandium, le trichlorure d'aluminium, le trétrachlorure de zirconium, le trichlorure de titane, le triphénylbore, le trifluorure de bore et le pentafluorure d'antimoine.
13. Composition catalytique selon l'une des revendications 11 et 12 caractérisée en ce que la concentration dudit acide de Lewis dans le liquide ionique est de 1 à 500 mmoles de composé acide de Lewis par litre de liquide ionique.
- 25 14. Procédé de catalyse acide caractérisé en ce que l'on met en jeu une composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 13.
15. Procédé de catalyse acide selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il consiste en un procédé d'alkylation d'hydrocarbures aromatiques.
- 30 16. Procédé d'alkylation d'hydrocarbures aromatiques selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'agent alkylant est une oléfine ayant un nombre d'atomes de carbone de 2 à 20.

17. Procédé d'alkylation d'hydrocarbures aromatiques selon la revendication 16 caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'oléfine et l'hydrocarbure aromatique est de 0,05 à 100.
- 5 18. Procédé d'alkylation d'hydrocarbures aromatiques selon l'une des revendications 15 à 18 caractérisé en ce que l'alkylation aromatique est effectuée à une température de -50°C à 200°C, en présence ou en absence de phase vapeur et à la pression autogène ou à une pression allant jusqu'à 100 MPa.
19. Procédé de catalyse acide selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il consiste en un procédé d'oligomérisation des oléfines.
- 10 20. Procédé de catalyse acide selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il consiste en un procédé de dimérisation de l'isobutène.
21. Procédé de catalyse acide selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il consiste en un procédé d'alkylation de l'isobutane par les oléfines.
- 15 22. Procédé de catalyse acide selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il consiste en un procédé d'isomérisation des n-paraffines en iso-paraffines.
23. Procédé de catalyse acide selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il consiste en un procédé d'isomérisation des n-oléfines en iso-oléfines.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

FA 610185  
FR 0111398

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 00 16902 A (KEIM WILLI ;KORTH WOLFGANG (DE); WASSERSCHIED PETER (DE); BP CHEM) 30 mars 2000 (2000-03-30) * revendications 1-11 *	1-10, 14-19,21	B01J31/02 B01J31/14 B01J35/12 C07C2/66
Y	---	11	C07C2/26 C07C2/62
Y	US 5 082 956 A (MCCULLOUGH LAUGHLIN G ET AL) 21 janvier 1992 (1992-01-21) * revendications 5-7 *	11	C07C5/22
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 juin 2002		Thion, M	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0111398 FA 610185**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-06-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

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