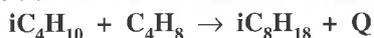


# L'alkylation aliphatique

Utilisée depuis la seconde guerre mondiale, l'alkylation aliphatique est et sera probablement de plus en plus un procédé clé du raffinage pour la production de bases carburant à haut indice d'octane, satisfaisant aux critères exigeants de reformulation des essences. Ce procédé est encore, à l'heure actuelle, très majoritairement implanté aux États-Unis, mais il se développe progressivement dans les autres pays et notamment en Europe. L'analyse de l'évolution des capacités mondiales de production d'alkylats ( $64,4 \cdot 10^6$  tonnes en 1992) laisse entrevoir un taux de croissance de la capacité compris entre 10 et 40 % d'ici 2003 malgré des handicaps certains liés à la nature des catalyseurs utilisés actuellement.

## La réaction d'alkylation

Elle consiste à greffer une molécule d'oléfine ayant de 3 à 5 atomes de carbone sur une molécule d'isobutane :



soit en écriture simplifiée :

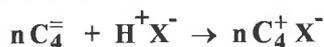


La réaction est exothermique avec une chaleur  $Q$  dégagée comprise entre 18 et 21,4 kcal.mole<sup>-1</sup> selon l'oléfine considérée.

Elle est catalysée par les acides forts, les mécanismes faisant intervenir des ions carbénium, et comporte deux étapes :

### Initiation

Protonation de l'oléfine :



Transfert d'hydrure :



### Propagation

Alkylation :



Transfert d'hydrure :



La réaction d'alkylation est inévitablement accompagnée des réactions secondaires suivantes :

### Transfert d'hydrogène (TH)

Le transfert d'une molécule d'hydrogène de l'isoparaffine (réactif, alkylat ou polyalkylat) vers l'oléfine (en  $C_3^-$ ,  $C_4^-$  ou  $C_5^-$ ) fait intervenir deux transferts successifs d'un proton puis d'un ion hydrure et peut globalement s'écrire en incluant la réaction d'alkylation :



Cette réaction indésirable est responsable d'une surconsommation d'isobutane et participe probablement à la formation d'huiles lourdes insaturées qui désactivent le catalyseur.

### Polymérisation (ou polyalkylation)

Directement responsable de la formation d'huiles lourdes, cette réaction peut être minimisée en diluant l'oléfine dans un large excès d'isobutane.

### Craquage :

Cette réaction est à l'origine de la fraction légère  $C_5-C_4$  des alkylats.

## Les catalyseurs

De nombreux acides forts sont susceptibles de promouvoir la réaction d'alkylation. Parmi eux,  $H_2SO_4$  et HF - dont les premières applications industrielles remontent à 1938 et 1942 - sont les deux seuls catalyseurs utilisés actuellement.

## Les procédés industriels d'alkylation

Les quatre principaux procédés actuels utilisent soit HF (Phillips, UOP) soit  $H_2SO_4$  (Exxon, Stratco). L'acide et la paraffine étant peu miscibles, la réaction se déroule, probablement pour l'essentiel, à l'interface d'une émulsion formée dans la zone réactionnelle et dont l'acide est, dans tous les cas, la phase continue et, l'hydrocarbure, la phase dispersée. Les deux phases de l'émulsion, soutirées continuellement du réacteur, sont séparées dans un décanteur. De la phase hydrocarbures envoyée dans une zone de fractionnement, sont extraits principalement l'isobutane excédentaire qui est recyclé et l'alkylat.

La consommation d'acide, par entraînement dans les huiles lourdes formées, est faible dans le cas de HF

(<1 kg/tonne d'alkylat) car la majeure partie est récupérée sur place par distillation et ré-injectée. En revanche, la consommation de  $H_2SO_4$ , due aux huiles lourdes (« red oils »), est élevée (60-100 kg/tonne d'alkylat), ce qui nécessite une opération complexe et coûteuse de retraitement hors de la raffinerie pour reconstituer l'acide (1/3 du coût opératoire total).

Les qualités d'alkylats obtenues dépendent essentiellement de la nature de l'oléfine, du catalyseur et des conditions opératoires. Le *tableau I* indique quelques valeurs typiques d'octane moteur ou MON).

Tableau I -

	C3=		1-C4=		iC4=	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF
MON	89	90	94,5	91,5	88,5	90,5

Les conditions opératoires des deux catégories de procédés sont principalement les suivantes (*tableau II*).

Tableau II -

Paramètres	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF
Acide/hydrocarbure (vol/vol)	≈1,1	1-4
iC <sub>4</sub> /oléfine (mol.)	5-10	10-20
temps de contact (min)	20-25	0,3-0,7
température réacteur (°C)	2-15	32-43
ΔT exotherm. réacteur (°C)	1	3-50

La viscosité élevée de l'acide sulfurique impose une agitation intense pour créer la fine émulsion nécessaire. De plus, le fort pouvoir oxydant de cet acide ne peut être limité que par un contrôle rigoureux de la température nécessitant une réfrigération efficace. Le réacteur Stratco (*figure 1*, ci-dessous) est ainsi caractérisé par une injection, au niveau d'une turbine, dans le milieu réactionnel refroidi, des réactifs et de l'acide venant du décanteur. La turbine, qui tourne à très grande vitesse, assure la formation de l'émulsion et la propulse rapidement par l'enveloppe externe du réacteur vers un échangeur refroidi d'où elle revient ensuite par aspiration vers la turbine. Le procédé Exxon utilise un réacteur comportant plusieurs zones réactionnelles fortement agitées et disposées en cascade.

Avec HF, la turbulence indispensable pour créer l'émulsion ne nécessite pas une agitation aussi vigoureuse qu'avec  $H_2SO_4$ .

## Conclusion

Malgré la bonne qualité des essences obtenues, les risques liés à la manipulation, aux incidents possibles de fonctionnement et au transport des acides liquides freinent sans l'empêcher totalement, le développement de l'alkylation. C'est pourquoi de nombreux laboratoires tentent actuellement de mettre au point un catalyseur acide solide qui éviterait ces inconvénients.

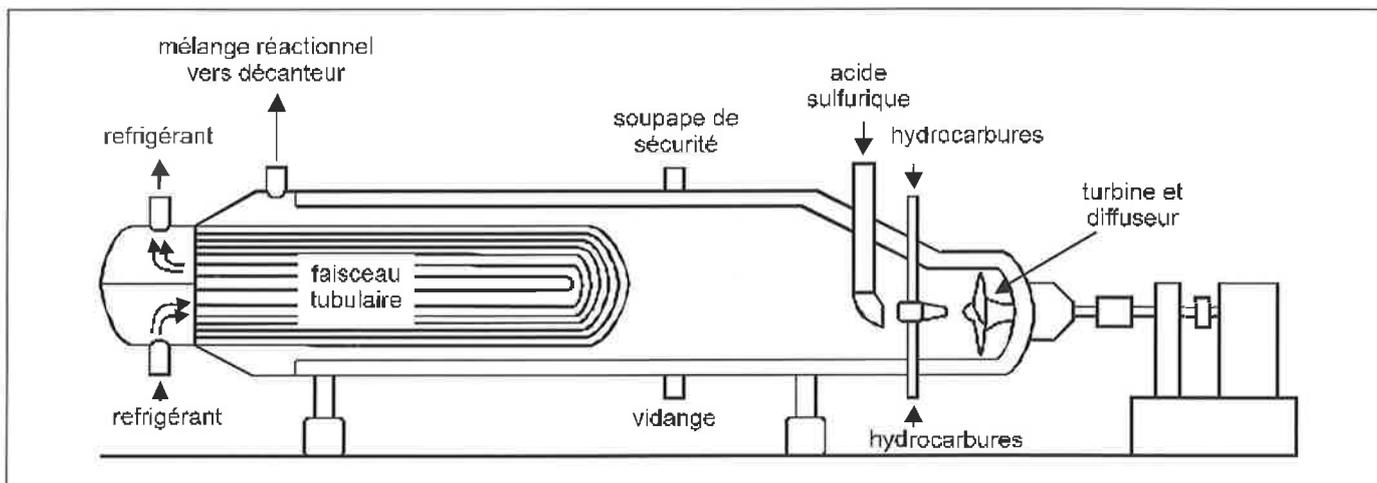


Figure 1 - Réacteur Stratco d'alkylation.

Cette fiche a été préparée avec le concours de **J.F. Joly** et **C. Marcilly**

### Pour en savoir plus :

P. Wuithier, *Raffinage et Génie Chimique*, Edition Technip, Paris, 1967.

A. Corma, A. Martinez, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35(4),483-570 (1993).

