PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : C07C 2/30

A1

(11) Numéro de publication internationale: WO 95/19332

(43) Date de publication internationale: 20 juillet 1995 (20.07.95)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00044

(22) Date de dépôt international: 13 janvier 1995 (13.01.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/00453 14 janvier 1994 (14.01.94) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: COMMEREUC, Dominique [FR/FR]; 32, avenue Abel-Vacher, F-92190 Meudon (FR). GLAIZE, Yves [FR/FR]; 9, clos de la Roche, F-69390 Saint-Symphorien-d'Ozon (FR). HUGUES, François [FR/FR]; 10, chemin du Clos-Challans, Charly, F-69390 Vernaison (FR). SAUSSINE, Lucien [FR/FR]; 2, place des Frères-Tissandiers, F-78290 Croissy-sur-Seine (FR).

(74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).

(81) Etats désignés: CA, CN, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIGHT ALPHA OLEFINS HAVING IMPROVED PURITY BY ETHYLENE OLIGOMERISATION

(54) Titre: PROCEDE DE PRODUCTION D'OLEFINES ALPHA LEGERES DE PURETE AMELIOREE PAR OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE

(57) Abstract

A method for producing light alpha olefins having improved purity by ethylene oligomerisation, wherein ethylene is contacted with a catalyst prepared by mixing a zirconium compound with an organic compound selected from the class of acetals and ketals, and with a chlorinated or brominated aluminium hydrocarbyl compound, and the raw oligomerisation effluent is first treated with an amine then subjected to evaporation to recover the alpha olefins in the evaporated fraction.

(57) Abrégé

Procédé de production d'oléfines alpha légères de pureté améliorée par oligomérisation de l'éthylène caractérisé en ce que l'éthylène est mis au contact d'un catalyseur obtenu par mélange d'un composé de zirconium avec un composé organique choisi dans la classe des acétals et des cétals et avec un composé chloré ou bromé d'aluminium hydrocarbyle, et que l'effluent brut d'oligomérisation est traité d'abord par une amine, puis est soumis à une vaporisation de façon à recueillir les alpha-oléfines dans la fraction vaporisée.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**GB**	Royaume-Uni	**MR**	Mauritanie
AU	Australie	**GE**	Géorgie	**MW**	Malawi
BB	Barbade	**GN**	Guinée	**NE**	Niger
BE	Belgique	**GR**	Grèce	**NL**	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	**HU**	Hongrie	**NO**	Norvège
BG	Bulgarie	**IE**	Irlande	**NZ**	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	**IT**	Italie	**PL**	Pologne
BR	Brésil	**JP**	Japon	**PT**	Portugal
BY	Bélarus	**KE**	Kenya	**RO**	Roumanie
CA	Canada	**KG**	Kirghizistan	**RU**	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CG	Congo			**SE**	Suède
CH	Suisse	**KR**	République de Corée	**SI**	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kazakhstan	**SK**	Slovaquie
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Sénégal
CN	Chine	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	**LU**	Luxembourg	**TG**	Togo
CZ	République tchèque	**LV**	Lettonie	**TJ**	Tadjikistan
DE	Allemagne	**MC**	Monaco	**TT**	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	**MD**	République de Moldova	**UA**	Ukraine
ES	Espagne	**MG**	Madagascar	**US**	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	**ML**	Mali	**UZ**	Ouzbékistan
FR	France	**MN**	Mongolie	**VN**	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE PRODUCTION D'OLEFINES ALPHA LEGERES DE PURETE AMELIOREE PAR OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE.

L'objet de la présente invention est un procédé de production d'oléfines alpha légères de pureté améliorée par oligomérisation de l'éthylène au moyen d'un catalyseur (tel que décrit dans la demande de brevet français N° 92/08658 du 9 juillet 1992) spécifique, de type Ziegler, puis destruction dudit catalyseur par injection d'une amine suivie d'une vaporisation de l'effluent obtenu.

Plus précisément, ledit catalyseur est obtenu par mélange :

- d'un composé de zirconium de formule $ZrX_xY_yO_z$ dans lequel X est un atome de chore ou de brome, Y est un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxy RO^-, les amido R_2N^-, les carboxylates $RCOO^-$, où R est un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, x et y peuvent prendre les valeurs entières de 0 à 4 et z est égal à 0 ou 0,5, la somme x + y + 2z étant égale à 4,

- avec un composé organique de formule $(R_1')(R_2')C(OR_1)(OR_2)$ dans laquelle R_1' et R_2' sont constitués par un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, R_1 et R_2 sont des radicaux hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

- et avec un composé d'aluminium de formule $AlR"_nX_{3-n}$ dans laquelle R" est un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, X est un atome de chlore ou de brome, et n est un nombre compris entre 1 et 2.

Ce catalyseur est donc obtenu par mélange d'un composé de zirconium, tel que par exemple le tétrachlorure de zirconium, avec un composé organique choisi dans la classe des acétals et des cétals, résultant de la condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un monoalcool ou un polyalcool, tel que par exemple le di-(éthyl-2-hexyloxy)-2,2-propane, et avec un composé chloré ou bromé d'aluminium hydrocarbyl, tel que par exemple le sesquichlorure d'éthylaluminium.

Le procédé selon la présente invention propose une méthode spécifique de destruction du catalyseur d'oligomérisation décrit ci-dessus.

Dans une réalisation industrielle d'un procédé de catalyse homogène, en plus de la maîtrise de la réaction elle-même se pose le problème de la séparation et de l'isolement des produits à partir du mélange brut de réaction et en particulier du catalyseur qui est totalement soluble dans le mélange réactionnel.

Dans le cas de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, deux méthodes peuvent être mises en oeuvre dans ce but :
- élimination du catalyseur avant distillation des hydrocarbures, soit par précipitation et filtration ou centrifugation, soit par extraction biphasique par exemple par de l'eau,
- distillation directe des hydrocarbures, éthylène non converti, butène-1, hexène-1, octène-1, décène-1 et oligomères supérieurs, qui laisse en pied de distillation le catalyseur, toujours soluble mais concentré dans une fraction d'oligomères lourds, ainsi que le polymère éventuellement sous-produit.

Cependant, quelle que soit la méthode utilisée, il a été observé dans la pratique que, soit le traitement par une phase aqueuse, soit le contact prolongé entre les oligomères et le catalyseur dans les rebouilleurs des colonnes de distillation provoquent des réactions secondaires telles que des chlorations, nuisibles à la qualité des produits. Il est donc souhaitable de détruire au préalable l'activité du catalyseur, ce qui peut se faire le plus souvent par addition d'une base.

C'est ainsi que la destruction de catalyseurs d'oligomérisation de l'éthylène à base de zirconium par addition à l'issue de la réaction d'un agent anti-polymérisation et d'une amine a été décrite dans les brevets US 4 396 788, US 4 434 312, US 4 442 309 et US 4 486 615, avec pour objectif d'empêcher la formation de produits secondaires branchés, et dans le brevet EP 241 596, dans ce cas pour empêcher la formation de sous-

produits chlorés. L'utilisation d'une solution aqueuse de soude ou d'ammoniaque, conjointement ou non à l'addition d'une amine, est mentionnée dans les brevets cités ci-dessus ainsi que dans les brevets EP 328 728 et JP 03 103 406.

Dans le brevet EP 320 571, le produit de la réaction d'oligomérisation est soumis à une opération de séparation de l'éthylène résiduel (appelée flashing), cette opération s'accompagne d'une précipitation du polymère. Le polymère est écrasé et le mélange obtenu est additionné d'une amine, de façon à désactiver le catalyseur. Une distillation permet de récupérer les composés oléfiniques.

La décomposition du catalyseur ternaire constitué par le mélange d'un composé de zirconium avec un acétal ou un cétal et avec un chlorure d'hydrocarbylaluminium par une phase aqueuse neutre à pH 7 fournit des oléfines alpha qui sont polluées par la présence de composés organiques chlorés. Appliquées à ce même catalyseur, les méthodes telles que décrites ci-dessus se révèlent peu efficaces, car bien qu'elles réduisent effectivement la proportion de composés chlorés dans les oligomères, celle-ci reste encore bien trop élevée pour les usages habituels de ces oléfines.

L'invention concerne ainsi un procédé de destruction et de séparation spécifique du catalyseur ternaire d'oligomérisation de l'éthylène constitué par le mélange d'un composé de zirconium avec un acétal ou un cétal et un chlorure d'hydrocarbylaluminium. Il a été trouvé que les réactions indésirables, en particulier de chloration des oléfines alpha produites, peuvent être supprimées presque totalement si l'effluent brut d'oligomérisation est soumis, dans l'ordre, aux traitements suivants, avant tout fractionnement :

1) introduction d'au moins une amine dans l'effluent du réacteur d'oligomérisation,

2) vaporisation de l'effluent traité par l'amine, soit par élévation de température, soit par abaissement de la pression, soit par action

simultanée sur la température et la pression, de façon à recueillir les alpha-oléfines dans la fraction vaporisée.

Les amines utilisables selon l'invention sont de préférence les amines primaires ou secondaires de formule générale R_1R_2NH dans laquelle R_1 est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné et R_2 est un radical hydrocarboné. R_1 et R_2 ensemble peuvent représenter un radical alcoylène. Le radical hydrocarboné peut être aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, et il comporte de 1 à 22 atomes de carbone.

L'ammoniaque ne convient pas, comme l'exemple comparatif ci-après le montrera.

Pour des raisons pratiques, il est souhaitable que la tension de vapeur de l'amine soit faible, de manière à ne pas contaminer de façon appréciable les oléfines alpha lors de leur distillation et/ou de leur rectification. C'est pourquoi on utilisera de préférence les amines qui comportent en tout au moins 6 atomes de carbone, par exemple de 6 à 22. Parmi les amines, on citera plus particulièrement la cyclohexylamine, l'éthyl-2-hexylamine, la laurylamine, la stéarylamine, l'oléylamine, l'aniline, la N-méthyl aniline, la dibutylamine, la didécylamine, les mélanges d'amines obtenus au départ des corps gras naturels, par exemple le suif, l'huile de palme ou l'huile de coprah.

L'amine est ajoutée de préférence à la température à laquelle a lieu la réaction d'oligomérisation c'est-à-dire entre 20 et 180 °C et de préférence entre 40 et 150 °C, ou encore à une température différente, 20 à 30 degrés en plus ou en moins par rapport à la température de réaction.

La quantité d'amine ajoutée est telle que le rapport molaire entre l'amine et le composé d'aluminium contenu dans le mélange réactionnel soit compris entre 0,1:1 et 20:1, et de préférence entre 1:1 et 10:1.

La vaporisation de l'effluent brut traité par l'amine peut être réalisée soit par élévation de température, soit par abaissement de la pression, soit par

action simultanée sur la température et la pression. La gamme de températures et de pressions utilisables dépend de la répartition en nombre de carbone des oléfines alpha produites.

Il est souhaitable d'avoir un taux de vaporisation maximum, par exemple au moins 90 % du volume de l'effluent traité à l'amine est vaporisé, et de préférence 95 % ou plus, de manière à limiter la quantité de rejets qui devront être traités conformément aux impératifs d'environnement. Cependant ceci ne doit pas conduire à une température de vaporisation prohibitive, voire nuisible à la stabilité thermique des oléfines. On préfère respecter une température de vaporisation inférieure ou égale à 250 °C, et de préférence 200 °C.

Les produits lourds résultant de la vaporisation, et contenant le catalyseur désactivé, peuvent être incinérés, ou traités de toute manière conforme aux normes de l'environnement.

Les oligomères vaporisés sont selon les besoins dirigés vers un système de colonnes à distiller qui permet de séparer, d'une part l'éthylène non converti des oligomères, l'éthylène pouvant être renvoyé au réacteur d'oligomérisation, puis d'autre part les oligomères entre eux.

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

EXEMPLE 1

Dans un ballon en verre de 100 ml placé sous atmosphère inerte, on transfère à l'abri de l'humidité 2.10^{-3} mole de tétrachlorure de zirconium sublimé, puis on injecte au moyen d'une seringue hypodermique 45 ml de toluène séché et désaéré. A la suspension blanche agitée à température ambiante au moyen d'un barreau magnétique, on ajoute 2.10^{-3} mole de di-(éthyl-2-hexyloxy)-2,2-propane en solution dans 5 ml de toluène. En quelques minutes, le chlorure de zirconium se dissout et la coloration de la

solution homogène ainsi obtenue évolue du jaune clair à l'orange, indiquant la formation d'un complexe.

Dans un autoclave en acier inoxydable d'un volume utile de 250 ml, muni d'une double enveloppe permettant de réguler la température par circulation d'eau ou d'huile, on introduit, dans l'ordre, sous atmosphère d'argon, et à la température ambiante, 5 ml de la solution de complexe de zirconium préparée ci-dessus, soit $0,2.10^{-3}$ mole de zirconium, 50 ml d'heptane, puis $1,2.10^{-3}$ mole de sesquichlorure d'éthylaluminium $Al_2Et_3Cl_3$ en solution dans 10 ml d'heptane.

La température est alors portée à 90 °C tout en introduisant dans l'autoclave de l'éthylène de manière à maintenir une pression constante de 6 MPa. Après 2 heures de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée.

On injecte alors dans l'autoclave sous pression 0,55 g, soit $4,28.10^{-3}$ mole, d'éthyl-2-hexylamine en solution dans 3 ml de toluène, au moyen d'un sas que l'on peut porter à une pression supérieure à celle de l'autoclave. Ceci correspond à un rapport amine/Al égal à 1,78 molaire.

L'autoclave est ensuite vidé, par l'intermédiaire d'un tube interne plongeant jusqu'au fond de la cuve et d'une vanne de détente, dans un ballon en verre immergé dans un bain d'huile à 180 °C, surmonté d'une courte colonne Vigreux reliée à un ballon de recette placé dans un bain de carboglace à -78 °C. On collecte ainsi dans le ballon de recette 114 g de produit, qu'on laisse ensuite revenir à la température ambiante, la majeure partie du butène ainsi qu'un peu d'hexènes s'échappant alors en phase gazeuse. La teneur en chlore organique du produit flashé et stabilisé est inférieure à 1 partie par million en poids (ppm).

La fraction de produits lourds non flashés, qui contient aussi les résidus de catalyseur et une petite quantité de polymère, représente 3 g.

EXEMPLE 2 (Comparatif)

On utilise dans cet exemple le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution de complexe de zirconium, pour mettre en oeuvre le catalyseur dans le même autoclave, et pour effectuer la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans les mêmes conditions pendant le même temps de réaction. A la fin de la réaction, on injecte dans l'autoclave de l'éthyl-2-hexylamine dans les mêmes quantités et avec la même technique que dans l'exemple 1.

On laisse alors refroidir l'autoclave, et on le dépressurise en relachant les produits gazeux dans un gazomètre. L'autoclave est ensuite ouvert et on collecte son contenu sous atmosphère inerte, ce qui représente 93 g de produit liquide stabilisé. Ce produit est lavé avec 20 ml d'une solution aqueuse de soude à 18 % en poids pour éliminer les résidus de catalyseur. La teneur en chlore organique du produit après lavage est égale à 26 ppm.

Par comparaison avec l'exemple 1, cet exemple d'une technique de l'art antérieur montre la supériorité de l'invention dans le cas du catalyseur ternaire chlorure de zirconium-acétal-sesquichlorure d'éthylaluminium.

EXEMPLE 3 (Comparatif)

On utilise dans cet exemple le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution de complexe de zirconium, pour mettre en oeuvre le catalyseur dans le même autoclave, et pour effectuer la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans les mêmes conditions pendant le même temps de réaction. A la fin de la réaction, on laisse refroidir l'autoclave, et on le dépressurise en relachant les produits gazeux dans un gazomètre. L'autoclave est ensuite ouvert et on collecte son contenu sous atmosphère inerte, ce qui représente 92 g de produit liquide stabilisé.

A ce produit maintenu sous atmosphère inerte, on ajoute sous forte agitation $0{,}2.10^{-3}$ mole d'eau, c'est-à-dire un équivalent par zirconium,

puis 20 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 32 % en poids. Après décantation et séparation de la phase hydrocarbonée, on détermine sa teneur en chlore organique, qui est égale à 54 ppm.

Par comparaison avec l'exemple 1, cet exemple d'une autre technique de l'art antérieur montre la supériorité de l'invention dans le cas du catalyseur ternaire chlorure de zirconium-acétal-sesquichlorure d'éthylaluminium.

EXEMPLE 4 (Comparatif)

On utilise dans cet exemple le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution de complexe de zirconium, pour mettre en oeuvre le catalyseur dans le même autoclave, et pour effectuer la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans les mêmes conditions pendant le même temps de réaction. A la fin de la réaction, on injecte dans l'autoclave sous pression 3 ml d'eau au moyen d'un sas que l'on peut porter à une pression supérieure à celle de l'autoclave. On laisse refroidir l'autoclave, et on le dépressurise en relachant les produits gazeux dans un gazomètre. L'autoclave est ensuite ouvert et on collecte le produit liquide stabilisé.

Ce produit est alors distillé et chaque fraction récupérée est analysée pour sa teneur en chlore organique. On obtient ainsi 21 g d'hexènes qui contiennent 418 ppm de chlore, 12,5 g d'octènes qui contiennent 426 ppm de chlore, 7,3 g de décènes qui contiennent 553 ppm de chlore, et un pied de distillation de 10,2 g contenant 1650 ppm de chlore.

Cet exemple montre qu'avec un traitement aqueux de l'effluent brut d'oligomérisation, les sous-produits chlorés sont présents dans toutes les fractions distillées.

EXEMPLE 5

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène est réalisée dans une unité pilote fonctionnant en continu, et comprenant un réacteur parfaitement agité d'un volume total de 1 litre, opérant avec un contrôle de niveau à 0,7 litre liquide. Dans ce réacteur, dont la température est régulée à 120 °C au moyen d'une circulation d'huile, et dont la pression est maintenue à 6,5 MPa grâce à une vanne de détente située sur la ligne de sortie, on injecte en continu 25 g/h d'une solution de 0,7 g de chlorure de zirconium sublimé et de 0,9 g de di-(éthyl-2-hexyloxy)-2,2-propane dans 1 kg d'ortho-xylène séché et désaéré, et 25 g/h d'une solution de 17,4 g de sesquichlorure d'éthylaluminium dans 1 kg d'ortho-xylène séché et désaéré. Dans ces conditions, le débit d'éthylène à l'entrée du réacteur, asservi au contrôle de niveau, s'établit à 180 g/h.

A la sortie du réacteur, on injecte en ligne, en continu, 30 g/h d'une solution de 44,4 g de laurylamine dans 1 kg d'ortho-xylène séché et désaéré, ce qui correspond à un rapport amine/Al égal à 2,05 molaire. L'effluent traverse ensuite une colonne de flash fonctionnant à une température de 150 °C sous une pression de 0,3 MPa. La fraction flashée est envoyée à une colonne de stabilisation, et la fraction non flashée est collectée dans un pot de recette. Cette fraction non flashée, qui contient aussi les résidus de catalyseur avec un peu de polymère, représente un débit de 23 g/h. Le bilan matière autour de la colonne de stabilisation indique un débit d'oligomères flashés égal à 107 g/h.

L'analyse du chlore organique sur la fraction flashée et stabilisée donne une valeur inférieure à 1 ppm.

EXEMPLE 6 (Comparatif)

On utilise la même unité pilote que celle décrite dans l'exemple 5 et dans les mêmes conditions, à ceci près que la colonne de flash est supprimée. L'effluent traité par la laurylamine dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5 est donc dirigé directement vers la colonne de stabilisation.

Le produit stabilisé recueilli en pied de colonne est traité en discontinu par une solution aqueuse de soude à 18 % en poids, à raison de 2 volumes de produit pour un volume de soude.

L'analyse du chlore organique sur le produit stabilisé et traité à la soude donne une valeur de 39 ppm.

La comparaison des exemples 5 et 6 d'une opération en continu confirme l'effet bénéfique inattendu de la séquence traitement à l'amine puis flash, déjà démontré dans une opération en batch dans les exemples 1 et 2.

REVENDICATIONS

1- Procédé de conversion de l'éthylène en oléfines alpha légères de pureté améliorée, caractérisé en ce que l'éthylène est mis au contact d'un catalyseur obtenu par mélange :

- d'un composé de zirconium de formule $ZrX_xY_yO_z$ dans lequel X est un atome de chore ou de brome, Y est un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxy RO^-, les amido R_2N^-, les carboxylates $RCOO^-$, où R est un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, x et y peuvent prendre les valeurs entières de 0 à 4 et z est égal à 0 ou 0,5, la somme x + y + 2z étant égale à 4,

- avec un composé organique de formule $(R_1')(R_2')C(OR_1)(OR_2)$ dans laquelle R_1' et R_2' sont constitués par un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, R_1 et R_2 sont des radicaux hydrocarbyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

- et avec un composé d'aluminium de formule $AlR"_nX_{3-n}$ dans laquelle R" est un radical hydrocarbyl comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, X est un atome de chlore ou de brome, et n est un nombre compris entre 1 et 2,

et que, dans l'effluent brut d'oligomérisation est introduite au moins une amine, et que l'effluent ainsi traité est soumis à une vaporisation de façon à recueillir les alpha-oléfines dans la fraction vaporisée.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine a pour formule générale R_1R_2NH dans laquelle R_1 est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comportant de 1 à 22 atomes de carbone, et R_2 est un radical hydrocarboné comportant de 1 à 22 atomes de carbone.

3- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'amine comporte au moins 6 atomes de carbone.

4- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amine est choisie dans le groupe formé par la cyclohexylamine, l'éthyl-2-hexylamine,la laurylamine, la stéarylamine, l'oléylamine, l'aniline, la N-méthyl aniline, la dibutylamine, la didécylamine, les mélanges d'amines obtenus au départ des corps gras naturels.

5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amine est introduite dans l'effluent brut d'oligomérisation à une température de 20 à 180 °C.

6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'amine introduite est telle que le rapport molaire entre l'amine et le composé d'aluminium est compris entre 0,1:1 et 20:1.

7- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'amine introduite est telle que le rapport molaire entre l'amine et le composé d'aluminium est compris entre 1:1 et 10:1.

8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la vaporisation est réalisée par élévation de température.

9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la vaporisation est réalisée par abaissement de la pression.

10- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins 90 % du volume de l'effluent traité à l'amine est vaporisé.

11- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la tempéraure de vaporisation est inférieure ou égale à 250 °C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. ıal Application No
PCT/FR 95/00044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C2/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 578 541 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 12 January 1994 cited in the application see claims	1
Y	EP,A,0 320 571 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 21 June 1989 cited in the application see column 6, line 3 - column 6, line 14 see claims	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 289 (C-852) (4817) 23 July 1991 & JP,A,03 103 406 (IDEMITSU PETROCHEM CO) 30 April 1991 cited in the application see abstract	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 March 1995	07.04.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Van Geyt, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/FR 95/00044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0578541	12-01-94	FR-A-	2693455	14-01-94
		CA-A-	2100182	10-01-94
		CN-A-	1083465	09-03-94
		JP-A-	6166638	14-06-94
		US-A-	5345023	06-09-94
EP-A-0320571	21-06-89	JP-A-	1161002	23-06-89
		AU-A-	1925688	06-07-89

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No
PCT/FR 95/00044

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C2/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP,A,0 578 541 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 12 Janvier 1994 cité dans la demande voir revendications ---	1
Y	EP,A,0 320 571 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 21 Juin 1989 cité dans la demande voir colonne 6, ligne 3 - colonne 6, ligne 14 voir revendications --- -/--	1

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 Mars 1995	07.04.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Van Geyt, J

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 289 (C-852) (4817) 23 Juillet 1991 & JP,A,03 103 406 (IDEMITSU PETROCHEM CO) 30 Avril 1991 cité dans la demande voir abrégé -----	

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 95/00044

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0578541	12-01-94	FR-A-	2693455	14-01-94
		CA-A-	2100182	10-01-94
		CN-A-	1083465	09-03-94
		JP-A-	6166638	14-06-94
		US-A-	5345023	06-09-94
EP-A-0320571	21-06-89	JP-A-	1161002	23-06-89
		AU-A-	1925688	06-07-89