

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale  
29 juin 2006 (29.06.2006)

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2006/067305 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 50/00 (2006.01) C07C 2/10 (2006.01)  
C10G 69/12 (2006.01) C07C 11/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2005/003141

(22) Date de dépôt international :

13 décembre 2005 (13.12.2005)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0413680 21 décembre 2004 (21.12.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COUPARD, Vincent [FR/FR]; 5, rue A. Béraud,

F-69120 Vaulx en Velin (FR). FORESTIERE, Alain [FR/FR]; 1369, chemin du Pelet, F-69390 Vernaison (FR). LACOMBE, Sylvie [FR/FR]; 10, avenue de Gadagne, F-69230 St Genis Laval (FR). LOURET, Sylvain [FR/FR]; 32bis, rue Lieutenant Colonel Girard, F-69007 Lyon (FR).

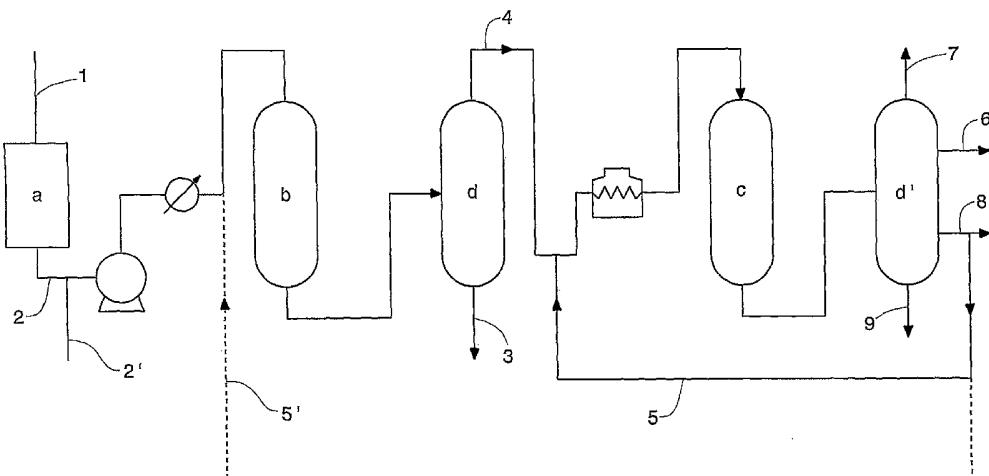
(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DIRECT CONVERSION OF A FEEDSTOCK COMPRISING OLEFINS WITH FOUR AND/OR FIVE CARBON ATOMS, FOR PRODUCING PROPYLENE WITH CO-PRODUCTION OF GASOLINE

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION DIRECTE D'UNE CHARGE COMPRENANT DES OLEFINES A QUATRE ET/OU CINQ ATOMES DE CARBONE, POUR LA PRODUCTION DE PROPYLENE AVEC UNE CO-PRODUCTION D'ESSENCE



(57) Abstract: The invention concerns a method for producing propylene from a C4/C5 olefinic cut (for example steam cracking and/or catalytic cracking), said method including optional selective hydrogenation, selective oligomerization of isobutlenes and oligomeric cracking of n-butlenes. The invention provides for high conversion with a good yield in propylene and maximization of good quality gasoline production.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production de propylène à partir d'une coupe C4/C5 oléfinique (par exemple de vapocraquage et/ou de craquage catalytique), ce procédé comprenant une hydrogénéation sélective optionnelle, une oligomérisation sélective des isobutènes et un oligocraquage des n-butènes. L'invention permet d'obtenir une conversion élevée avec un bon rendement en propylène et de maximiser la production d'essence de bonne qualité.

WO 2006/067305 A1



(84) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**PROCÉDÉ DE CONVERSION DIRECTE D'UNE CHARGE COMPRENANT  
DES OLÉFINES À QUATRE ET/OU CINQ ATOMES DE CARBONE,  
POUR LA PRODUCTION DE PROPYLÈNE AVEC UNE CO-PRODUCTION D'ESSENCE**

**Domaine de l'invention**

L'invention concerne un procédé permettant de convertir au moins en partie en propylène une charge d'hydrocarbures comprenant des oléfines dont le nombre de carbone est majoritairement égal à 4 ou 5, cette coupe -qu'on appellera dans la suite du texte coupe C4/C5- provenant le plus souvent d'une unité de FCC ou d'une unité de vapocraquage.

Le terme FCC désigne le procédé de craquage catalytique en lit fluidisé de fractions pétrolières de point d'ébullition supérieur à environ 350°C, par exemple un distillat sous vide, éventuellement de l'huile désasphaltée ou un résidu atmosphérique.

Les coupes C4/C5 oléfiniques sont disponibles en quantité importante, souvent excédentaire, dans les raffineries de pétrole et les installations de vapocraquage.

Or leur recyclage dans les unités du raffinage est problématique, en effet :

- d'une part, leur recyclage au vapocraquage présente des inconvénients, car les rendements en oléfines légères sont moins élevés qu'avec des coupes paraffiniques et leur tendance à la formation de coke est relativement plus élevée ; et
- d'autre part, leur recyclage au FCC nécessiterait l'utilisation de conditions beaucoup plus sévères ou de catalyseurs spécifiques, ce qui modifierait de façon profonde le fonctionnement du FCC.

La charge du procédé selon l'invention peut également comprendre des fractions C4/C5, ou plus larges, provenant d'une unité de cokéfaction en chambre ou en lit fluidisé, d'une unité de viscoréduction ou d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch.

La charge peut également comprendre des fractions d'une essence de vapocraquage.

En résumé, la charge du procédé selon la présente invention est donc une coupe C4/C5 oléfinique, c'est-à-dire typiquement une charge oléfinique légère, contenant majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50 %, de préférence pour au moins 60 %) des oléfines en C4 et/ou C5, dont le point final de distillation est généralement inférieur à 320°C, le plus souvent inférieur à 250°C. Souvent, la charge oléfinique de la présente invention comprend également des composés fortement insaturés, tels que les diènes (dioléfines) notamment à 4 ou 5 atomes de carbone (en particulier du butadiène) et de petites quantités de composés acétyléniques pouvant avoir de 2 à 10 atomes de carbone.

Le procédé objet de la présente invention met en œuvre successivement des réactions catalytiques d'hydrogénéation sélective, d'oligomérisation des iso-oléfines et d'oligocraquage des n-oléfines.

## Art antérieur

- Le brevet français FR-B-2 608 595 décrit le procédé de métathèse qui convertit en propylène un mélange éthylène + n-butène.

Le procédé selon l'invention n'utilise pas de métathèse, ce qui évite d'avoir recours à d'autres oléfines que celles en C4 et C5 (telles que l'éthylène) en quantité importante, de telles oléfines pouvant évidemment se retrouver comme impuretés. Il ne requiert donc pas de consommation massive d'éthylène, produit de coût élevé. En outre, s'il est appliqué sur un site de vapocraquage, le procédé selon l'invention permet non seulement de ne pas utiliser d'éthylène comme charge, mais également de coproduire de l'éthylène avec le propylène. La coproduction d'éthylène étant typiquement inférieure à celle de propylène, ceci permet d'augmenter le ratio propylène sur éthylène du vapocraqueur, ce qui est conforme aux tendances du marché.

- Le procédé décrit dans la demande internationale WO-A-01/04 237 est un autre procédé de production de propylène en une étape à partir d'oléfines légères qu'on peut considérer comme une variante du procédé FCC utilisant un catalyseur comprenant une zéolithe ZSM-5. Les conditions opératoires typiques de ce procédé sont une température au voisinage de 600°C et une pression de 0,1 à 0,2 MPa (1 MPa =  $10^6$  Pa = 10 bars). Dans ces conditions, le rendement en propylène est d'environ 30 % et peut augmenter jusqu'à 50 % avec le recyclage des coupes C4 et C5 qui n'ont pas réagi. Un inconvénient de ce procédé est que la technologie en lit fluidisé est onéreuse du point de vue des investissements et nécessite une conduite du procédé relativement délicate. De plus, elle conduit à des pertes notables de catalyseur par attrition.

Le procédé selon l'invention s'est tourné vers un autre type de procédé et n'utilise pas le FCC.

- Dans la famille des procédés d'oligocraquage en une étape (c'est-à-dire sans oligomérisation préalable des fractions C4/C5), on peut également citer un procédé dont on trouvera une description dans l'article « Production of Propylène from Low Valued Olefins » (que l'on peut traduire par « Production de propylène à partir d'oléfines de faible valeur »), paru dans la revue « Hydrocarbon Engineering » de mai 1999. Il s'agit d'un procédé en lit fixe dont le catalyseur est une zéolithe de type ZSM-5 agissant en présence de vapeur d'eau. La température est voisine de 500°C et la pression est comprise entre 0,1 et 0,2 MPa. La durée de cycle annoncée est de l'ordre de 1000 heures. Le catalyseur est régénéré *in situ* et sa durée de vie globale, c'est-à-dire la période pendant laquelle il est utilisé dans le réacteur avant son renouvellement complet,

est d'environ 15 mois. Le rendement en propylène annoncé est de 40 % environ ; il pourrait monter à 60 % avec le recyclage des coupes C4 et C5 n'ayant pas réagi.

Ce procédé permet d'obtenir un rendement en propylène relativement élevé. Il requiert cependant l'utilisation de quantités élevées de vapeur d'eau, ce qui n'est pas le cas dans la présente invention, où le niveau de pression partielle désiré sur les oléfines est obtenu avantageusement. Il n'y a pas d'ajout d'eau extérieure dans le procédé selon l'invention.

- On peut également citer un procédé décrit dans la demande internationale WO-A-99/29 805 et dans les brevets ou demandes de brevet EP-B-0 921 181 et EP-A-0 921 179. Il s'agit d'un procédé d'oligocraquage utilisant un catalyseur zéolithique de type MFI ayant un rapport Si/Al élevé (de 180 à 1000) pour limiter les réactions de transfert d'hydrogène responsables de la production de diènes et d'aromatiques. La température est voisine de 550°C, la pression voisine de 0,1 MPa et la vitesse spatiale comprise entre 10 h<sup>-1</sup> et 30 h<sup>-1</sup>. Ce procédé comporte la possibilité d'utiliser des réacteurs en lit fixe, mobile ou fluidisé. Le catalyseur utilisé comporte une zéolithe de type MFI dont le rapport Si/Al (rapport atomique Silicium/Aluminium) est supérieur ou égal à 180, de préférence une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al compris entre 300 et 1000.
- On peut encore citer le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-1 195 424. Il s'agit d'un procédé d'oligocraquage utilisant aussi un catalyseur zéolithique de type MFI ayant un rapport Si/Al de 180 à 1000 ou un catalyseur zéolithique de type MEL ayant un rapport Si/Al de 150 à 800, ces rapports Si/Al élevés étant nécessaires pour limiter les réactions de transfert d'hydrogène responsables de la production de diènes et d'aromatiques. La température est comprise entre 500°C et 600°C, la pression partielle d'oléfines comprise entre 0,01 MPa et 0,2 MPa et la vitesse spatiale comprise entre 5 h<sup>-1</sup> et 30 h<sup>-1</sup>.
- Le brevet US-A-6 049 017, qu'on peut considérer comme l'art antérieur le plus proche, décrit un procédé de production d'éthylène et de propylène à partir d'une coupe oléfinique comportant la succession d'étapes suivante :
  - a) une séparation de l'éthylène, du propylène, puis des dioléfines (par exemple par hydrogénéation sélective) ;
  - b) une séparation des n-oléfines et des iso-oléfines par conversion des iso-oléfines en faisant appel à un agent oxydant et à un catalyseur acide pour former des composés oxygénés (par exemple par éthérification) ;
  - c) une séparation des composés oxygénés et

- d) un craquage des n-oléfines faisant appel à un catalyseur à petits pores (par exemple zéolithique ou de préférence non-zéolithique contenant une SAPO) pour obtenir de l'éthylène et du propylène.

Dans une alternative, il est proposé de traiter une partie de l'effluent issu de la séparation des composés oxygénés par oligomérisation pour obtenir un flux d'oléfines, qui est recyclé vers le craquage. Cette étape a pour but d'éliminer des paraffines de la charge entrant au craquage.

La présente invention fait également appel à une unité de séparation des n-oléfines et des iso-oléfines, mais sur une unité qui ne fait appel à aucun agent oxydant. L'inconvénient d'un tel agent (méthanol, éthanol) est qu'il nécessite une unité de séparation (distillation, lavage à l'eau...) et pose des problèmes de pollution, voire de toxicité pour ce qui est du méthanol.

De plus, le procédé selon la présente invention conduit à la formation de propylène, mais aussi de quantité d'essence additionnelle d'excellente qualité.

## Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé de conversion d'une coupe C4/C5 oléfinique en propylène et en essence, comprenant la succession d'étapes suivantes :

- 1) dans le cas où la teneur en impuretés dioléfiniques et acétyléniques est supérieure à 1000 ppm, hydrogénéation sélective en phase liquide de ladite coupe sur au moins un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Pd, Pt, déposé sur un support d'oxyde réfractaire non-acide, de façon à obtenir un effluent ayant une teneur en insaturés d'au plus 1000 ppm ;
- 2) oligomérisation sélective des iso-oléfines d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape (1), suivie d'une distillation, de façon à obtenir une fraction essence et au moins une coupe restante contenant moins de 10 % poids d'isobutènes, et
- 3) oligocraquage des n-oléfines, opérant en une étape, sur au moins une partie de la coupe restante de l'étape (2), sur un catalyseur comprenant au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme et un rapport atomique Si/Al de 50 à 500, suivie d'une séparation pour obtenir une fraction essence, du propylène et une coupe C4/C5 résiduelle.

La charge oléfinique en C4 et en C5 est généralement issue d'une unité de vapocraquage ou de craquage catalytique (FCC).

La coupe essence riche en aromatiques issue de l'étape d'oligocraquage peut être avantageusement au moins en partie mélangée avec la coupe essence issue de

l'oligomérisation sélective pour former une essence ayant un indice d'octane RON d'au moins 94.

Elle peut également être au moins en partie envoyée vers un complexe d'extraction des aromatiques.

Le procédé selon l'invention permet *in fine* d'obtenir un rendement en propylène d'au moins 19 %, préférentiellement supérieur à 22 %.

L'invention concerne également une installation qui comprend :

- une unité d'hydrogénéation sélective contenant au moins un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Pd et Pt, déposé sur un support d'oxyde réfractaire non-acide, l'unité étant munie de conduites pour l'entrée de la coupé oléfinique C4/C5 à traiter et de l'hydrogène et pour la sortie de l'effluent ;
- une unité d'oligomérisation sélective des iso-oléfines, comprenant successivement une unité de séchage, une unité de désulfuration et une unité réactionnelle contenant au moins un catalyseur acide d'oligomérisation sélective, l'unité étant munie de conduites pour le passage des effluents entre lesdites unités successives, pour l'entrée d'au moins une partie de l'effluent issu de l'unité d'hydrogénéation et pour la sortie de l'effluent ;
- une colonne de distillation séparant une fraction essence et au moins une coupe restante ;
- une unité d'oligocraquage des n-oléfines, contenant un catalyseur comprenant au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme et un rapport atomique Si/Al de 50 à 500, munie de conduites pour l'entrée d'au moins une partie de la coupe restante issue de la distillation de l'effluent d'oligomérisation, pour la sortie de l'effluent ;
- une colonne de distillation séparant une fraction essence, du propylène et une coupe C4/C5 résiduelle ;
- une conduite de recyclage d'une partie au moins de ladite coupe C4/C5 résiduelle vers l'unité d'oligomérisation ou vers l'unité d'oligocraquage et
- une zone de mélange des fractions essences issues de l'oligomérisation et de l'oligocraquage.

En particulier dans cette installation, l'unité d'hydrogénéation comprend un réacteur à lit fixe à écoulement descendant de la charge, une conduite amenant l'effluent obtenu dans un second réacteur à lit fixe à co-courant ascendant dudit effluent et d'hydrogène.

Optionnellement, l'installation comporte en outre une unité d'extraction des aromatiques munie d'une conduite pour l'entrée de l'effluent d'oligocraquage et d'une conduite de sortie pour l'essence désaromatisée.

La Figure 1 représente le schéma du procédé et de l'installation selon l'invention qui permettra une compréhension plus aisée de la description détaillée qui va suivre.

La charge à traiter (1) est introduite dans une unité d'hydrogénéation sélective (a) et produit un effluent (2).

On peut ajouter à cet effluent (2) une charge d'une autre origine (2') à condition que la teneur en insaturés de ladite charge (2') soit comprise entre 10 ppm et 1000 ppm, préférentiellement entre 50 ppm et 300 ppm. Typiquement (2') peut être une essence de FCC n'ayant pas besoin d'être hydrotraitée.

La charge résultante (2) + (2') est injectée dans l'unité d'oligomérisation sélective (b). Cette unité d'oligomérisation sélective (b) produit, après séparation dans une colonne à distiller (d) :

- en tête, une coupe hydrocarbure plus légère (4), majoritairement constituée de fractions en C4 et en C5 et
- en fond, un oligomérat (3), majoritairement constitué d'oléfines en C8 et pouvant contenir une certaine proportion de composés allant jusqu'à C16.

La coupe C4/C5 correspondant au flux (4) est envoyée en mélange avec le flux de recycle (5), après purge, à l'unité d'oligocraquage (c).

L'unité d'oligocraquage (c) produit, après séparation dans une colonne de distillation (d') :

- en tête, une coupe légère (7) riche en éthylène ;
- un effluent (6) riche en propylène ;
- une fraction intermédiaire (8) contenant des hydrocarbures en C4 et C5 majoritairement constituée de composés saturés, fraction dont une partie au moins est recyclée par le flux (5) à l'entrée de l'unité d'oligocraquage et
- en fond, un effluent lourd (9) comprenant des composés aromatiques et oléfiniques dont les points d'ébullitions se situent dans l'intervalle des essences, soit typiquement de 20°C à 250°C.

Dans une variante du procédé selon l'invention, le recyclage (8) issu de la colonne de distillation (d') constitue un flux (5') qui est envoyé à l'entrée de l'unité d'oligomérisation sélective (b).

Bien entendu, une variante dans laquelle une partie de la fraction (8) serait recyclée par le flux (5) à l'entrée de l'unité d'oligocraquage et une autre partie serait recyclée par le flux (5') à l'entrée de l'unité d'oligomérisation reste parfaitement dans le cadre de l'invention.

### Description détaillée de l'invention

La charge brute issue d'un vapocraqueur ou d'un FCC (craquage catalytique) contient en général des composés diéniques (dioléfines), qui sont des poisons vis à vis des catalyseurs utilisés dans les unités d'oligomérisation et d'oligocraquage.

Lorsque la teneur en impuretés diéniques et acétyléniques est supérieure à 1000 ppm, la charge est traitée par hydrogénéation sélective pour réduire la teneur en impuretés. Avantageusement, on traite toutes les charges à teneur en ces impuretés supérieure à 300 ppm, ou même supérieure à 10 ppm.

- Ainsi, dans le cas d'une charge (coupe oléfinique C4/C5) venant du vapocraquage, cette étape d'hydrogénéation sélective des diènes et acétyléniques en mono-oléfines est obligatoire. Cette hydrogénéation sélective peut soit traiter la coupe brute de vapocraqueur, soit la coupe C4 après qu'elle ait été préalablement traitée dans une unité visant à extraire des composés de types dioléfines par absorption dans un solvant. Ce type de procédé d'extraction du butadiène est connu de l'homme du métier.
- Dans le cas d'une charge (coupe oléfinique C4/C5) provenant du craquage catalytique (FCC), l'étape d'hydrogénéation sélective est optionnelle, mais elle permet de faciliter la mise en œuvre des procédé aval.

Ainsi, de façon extrêmement avantageuse, on traite dans l'étape (1) une coupe C4/C5 oléfinique de vapocraquage et dans l'étape (2) une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (1) et une coupe C4/C5 oléfinique de craquage catalytique.

L'objet principal de cette première étape d'hydrogénéation sélective est de transformer les dioléfines (ou diènes) en mono-oléfines. En effet, seules les mono-oléfines sont transformables en propylène selon le procédé de l'invention. Il est donc important de maximiser la teneur en mono-oléfines dans la charge à traiter.

Un autre objectif de cette première étape est de purifier la charge des autres impuretés présentes, notamment les composés acétyléniques, qui sont des poisons vis à vis des catalyseurs utilisés dans les étapes situées en aval.

Lorsque la teneur en dioléfines à traiter est importante, on effectue la transformation en utilisant deux réacteurs en série, avec de façon optionnelle recyclage d'une fraction de

l'effluent à l'entrée de l'unité d'hydrogénéation sélective. Ce recyclage permet également de contrôler l'échauffement global de la réaction.

La teneur en insaturés de l'effluent à l'issue de l'étape d'hydrogénéation sélective (dioléfines ou insaturés) est d'au plus 1000 ppm, de préférence d'au plus 300 ppm, souvent comprise entre 10 ppm et 1000 ppm, préférentiellement entre 50 ppm et 300 ppm.

Les catalyseurs utilisés dans cette étape d'hydrogénéation sélective sont généralement constitués d'un métal du groupe VIII (typiquement Ni ou Pd) déposé sur un support d'alumine ou d'oxyde réfractaire non-acide. En effet, la surface acide externe ne doit pas être trop importante pour limiter les réactions de polymérisation à la surface du catalyseur. Le support préféré est constitué d'alumine.

La teneur en métal, préférentiellement le palladium, doit être comprise entre 0,1 % et 5 % poids et préférentiellement entre 0,2 % et 0,6 % poids. Lorsque c'est le nickel qui est utilisé comme métal, sa teneur est comprise entre 5 % et 25 % poids, préférentiellement entre 7 % et 20 % poids.

Les conditions opératoires sont choisies pour que l'effluent reste à l'état liquide, soit typiquement de 20°C à 150°C, sous des pressions allant de 5 bars à 40 bars.

La quantité de catalyseur utilisé pour la réaction se situe typiquement entre 2 m<sup>3</sup> et 8 m<sup>3</sup> de catalyseur par m<sup>3</sup> de charge fraîche traitée.

L'hydrogène est généralement introduit à hauteur de 5 % à 30 % molaire au-dessus de la stoechiométrie et préférentiellement de 10 % à 20 % au-dessus de la quantité stoechiométrique.

Avantageusement, la réaction est conduite dans un réacteur à lit fixe généralement à écoulement descendant pour la réaction principale, (c'est le cas quand on a plus de 1,5 % poids de dioléfines présentes dans l'effluent à convertir) et avec un catalyseur de préférence constitué de Pd déposé sur alumine, généralement à co-courant descendant avec l'hydrogène pour la phase de finition de la réaction, de préférence avec un catalyseur constitué de Pd/Ag déposés sur alumine.

Cette disposition a pour avantage d'augmenter la conversion.

La seconde étape du procédé selon l'invention consiste en une oligomérisation sélective des iso-oléfines (isobutènes, isopentènes) de tout l'effluent issu de la première étape, se déroulant en deux phases.

L'oligomérisation sélective de l'isobutène est décrite de manière détaillée dans le brevet FR-B-2 492 365.

La première phase de l'oligomérisation sélective consiste en un séchage et une désulfuration de la charge.

Les deux fonctions séchage et désulfuration sont réalisées au sein du même réacteur et font appel à des tamis. Ces tamis sont généralement constitués d'une série de zéolithes présentant différente taille de pores (zéolithes 3A, 4A, 5A, 13X) ou éventuellement d'alumine activée. Les tamis utilisés pour réaliser le séchage et la désulfuration sont généralement mis en œuvre selon un cycle alterné réaction - régénération.

La phase de séchage et désulfuration est généralement réalisée en phase liquide, à température proche de l'ambiente (20°C à 70°C), à des pressions basses comprises entre 1 bar et 15 bars.

La phase de régénération consiste à envoyer sur le réacteur un gaz sec et chaud, par exemple de l'azote, à une température comprise entre 200°C et 400°C.

La seconde phase de l'étape d'oligomérisation consiste en une oligomérisation sélective des iso-oléfines (isobutènes, isopentènes). La sélectivité de l'opération consiste précisément à oligomériser les isobutènes sans oligomériser les n-oléfines (n-butènes, n-pentènes).

Le catalyseur utilisé dans cette étape est un catalyseur acide, par exemple un catalyseur de type silice-alumine, une résine ou un catalyseur de type acide phosphorique solide. De préférence, le catalyseur utilisé dans cette étape est un catalyseur de type silice alumine tel que décrit dans le brevet FR-B-2 463 802, dont la teneur en silice est comprise entre 60 et 95 % poids, de préférence entre 70 et 90 % poids, et ayant comme additif entre 0,1 et 5 % poids d'oxyde de zinc. Le complément à 100 % est généralement l'alumine.

Les conditions opératoires sont généralement (et en particulier dans le cas du catalyseur ci-dessus) :

- température comprise entre 20°C et 80°C en entrée de réacteur et comprise entre 50 ou 65°C et 95°C en sortie de réacteur ;
- pression comprise entre 10 bars et 50 bars ;
- débit volumique de charge par unité de masse de catalyseur compris entre 0,05 h<sup>-1</sup> et 5 h<sup>-1</sup>, préférentiellement compris entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 3 h<sup>-1</sup>.

L'étape d'oligomérisation sélective est généralement réalisée dans une série de N réacteurs en lit fixe, chacun d'entre eux étant suivi d'un réfrigérateur.

Le nombre N est choisi en fonction de la sélectivité en n-butène visée. Il est typiquement de 2 à 4. Un recyclage externe à l'entrée de ces N réacteurs est éventuellement utilisé pour maintenir un taux d'isobutène constant à l'entrée du procédé. Ce

recyclage est constitué soit de l'effluent prélevé directement en sortie du réacteur, soit de l'oligomérat récupéré en fond de la colonne de distillation.

La température de chacun des N refroidisseurs est ajustée au cours de l'opération pour compenser la perte d'activité du système catalytique utilisé.

En aval du système des N réacteurs, une séparation par distillation est réalisée afin de séparer une fraction essence comprenant essentiellement des hydrocarbures allant de C6 à C16, souvent composée majoritairement d'hydrocarbures en C8, et comprenant donc des oligomères C6-C16, ou C8-C16 par exemple, et récupérer une ou des coupes C4 et C5 restantes comprenant essentiellement des paraffines et des n-oléfines et des iso-oléfines en C5.

Cette coupe C4/C5 restante contient typiquement de 20 % à 80 % poids d'oléfines, majoritairement d'oléfines légères à 4 et/ou 5 atomes de carbone. Le reste de la coupe est constitué d'iso oléfines, essentiellement des iso-oléfines en C5, et de paraffines.

La teneur en iso-oléfines C4 est généralement inférieure à 10 % poids.

Au moins une coupe C4/C5 produite à l'issue de l'étape d'oligomérisation sélective (et de préférence toute la coupe restante) est envoyée dans une unité d'oligocraquage catalytique opérant en une étape.

Typiquement, le catalyseur utilisé dans l'unité d'oligocraquage en une étape comprend au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, cette zéolithe ayant un rapport atomique Si/Al compris entre 50 et 500, préférentiellement compris entre 60 et 160 et encore mieux entre 75 et 150.

En outre, la zéolithe présentant une sélectivité de forme, peut appartenir à un premier groupe constitué par l'un des types structuraux suivants : MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS et MWW. De préférence, elle est choisie parmi MFI (tel que ZSM-5) et MEL (tel que ZSM-11).

La zéolithe à sélectivité de forme peut également appartenir à un second groupe constitué par les zéolithes suivantes : NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5.

On peut notamment utiliser l'une des zéolithes commerciales ZSM-5 suivantes :

- la CBV 28014 (rapport Si/Al : 140) et CBV 1502 (rapport atomique Si/Al : 75) de la société Zeolyst International, Valley Forge PA., 19482 USA, et
- la ZSM-5 Pentasil de rapport atomique Si/Al 125 de Süd-Chemie (Munich, Allemagne).

L'un des avantages de ces zéolithes présentant une sélectivité de forme est que leur utilisation conduit à une meilleure sélectivité propylène/isobutène, c'est-à-dire à un rapport propylène/isobutène plus élevé dans les effluents de ladite unité d'oligocraquage.

La ou les zéolithes peuvent être dispersées dans une matrice à base de silice, de zircone, d'alumine ou de silice-alumine, la proportion de zéolithe étant souvent comprise entre 15 % et 90 % poids, de préférence entre 30 % et 80 % poids.

Des rapports atomiques Si/Al compris dans la fourchette préférée dans le cadre de l'invention peuvent être obtenus au moment de la fabrication de la zéolithe ou par désalumination ultérieure.

Les catalyseurs préférés sont ceux constitués de zéolithe et de matrice.

Le catalyseur est généralement mis en œuvre en lit mobile, préférentiellement sous forme de billes de diamètre généralement compris entre 1 mm et 3 mm.

Le catalyseur peut également être mis en œuvre à l'état de lit fixe, auquel cas le ou les réacteurs utilisés travaillent alternativement en réaction, puis en régénération selon la technique bien connue dite de « swing ».

La phase de régénération comprend typiquement une phase de combustion des dépôts carbonés formés sur le catalyseur, par exemple à l'aide d'un mélange air/azote, d'air appauvri en oxygène (par exemple par recirculation de fumées) ou simplement d'air.

La régénération peut éventuellement comprendre d'autres phases de traitement et de régénération du catalyseur qui ne seront pas développées ici ne s'agissant pas d'un aspect caractéristique de l'invention.

On opère habituellement l'unité d'oligocraquage catalytique en une étape à une température d'environ 450°C à environ 580°C, avec une vitesse spatiale comprise généralement entre 0,5 et 6 h<sup>-1</sup>.

La pression opératoire est généralement comprise entre 0,1 MPa et 0,5 MPa.

Les conditions de régénération du catalyseur d'oligocraquage utilisent généralement une température comprise entre 400°C et 650°C, la pression étant le plus souvent voisine de la pression d'oligocraquage.

L'effluent produit par l'oligocraquage est distillé pour séparer le propylène et la fraction essence ; on obtient également une fraction C4/C5 résiduelle.

Le propylène est donc séparé directement par distillation de l'effluent. De façon optionnelle, on peut ajouter une colonne à distiller, dite de superfractionnement, pour traiter le propylène distillé.

Généralement, le rendement par passe en propylène rapporté à la quantité d'oléfines contenues dans la charge fraîche du procédé est supérieur à 19 %, de préférence supérieur à 22 % poids.

La fraction C4-C5 résiduelle peut avantageusement être recyclée au moins en partie à l'entrée de l'unité d'oligocraquage, et/ou à l'entrée de l'unité d'oligomérisation sélective. De préférence, on la recycle au moins dans l'étape d'oligocraquage.

Le débit de recyclage de ladite coupe C4/C5 rapporté au débit de charge entrant dans l'unité d'oligomérisation sélective peut avantageusement varier dans un rapport de 1 à 5 et préférentiellement de 3 à 5.

La répartition du débit de recycle de la coupe C4/C5 issu de l'unité d'oligocraquage vers, d'une part, l'unité d'oligocraquage et, d'autre part, l'unité d'oligomérisation sélective, est faite selon les souhaits de l'exploitant. En particulier dans certains cas, l'intégralité de ce débit de recycle pourra être envoyée à l'entrée de l'unité d'oligomérisation sélective, et dans d'autres cas, l'intégralité de ce débit de recycle pourra être envoyé à l'entrée de l'unité d'oligocraquage.

La fraction essence produite par l'unité d'oligocraquage en une étape est une essence aromatique qui peut être mélangée en totalité ou en partie avec la fraction essence oléfinique produite par l'unité d'oligomérisation sélective (riche en oléfines multibranchées), avantageusement pour former une essence d'indice d'octane au moins égal à 94 de RON, ou être envoyée en partie ou en totalité à un complexe d'extraction d'aromatiques pour, de préférence, être ensuite mélangée au pool essence.

## EXEMPLES

Les exemples seront mieux compris en suivant les différents flux au moyen de la Figure 1. Les numéros de flux apparaissant sur les bilans matière sont ceux correspondant à la Figure 1.

### Exemple 1

La charge (1) est une coupe C4 brute de vapocraquage. La charge (2') est une coupe C4 brute de FCC.

L'unité d'hydrogénération sélective fait appel à deux réacteurs :

- Le premier réacteur utilise un catalyseur Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 0,3 % poids de Pd, sur une alumine de 69 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique. Il fonctionne à 50°C de manière adiabatique en lit traversé descendant, à 30 bars absolus. Pour que la réaction reste en phase liquide, un recyclage égal à 20 fois le débit massique de charge est utilisé. Le rapport global H<sub>2</sub>/butadiène est de 1,05 en mole/mole.
- Le second réacteur dit « réacteur finisseur » est un réacteur à écoulement ascendant, utilisant un catalyseur Pd + Ag déposé sur alumine, soit 0,2 % poids de Pd, et 0,1 % d'Ag déposés sur une alumine de 69 m<sup>2</sup>/g de surface BET. La température est réglée à 35°C, la pression à 26 bars.

Les performances sont données dans le bilan matière du Tableau 1.

En sortie de l'unité d'hydrogénéation sélective, la charge brute du FCC et la charge venant de l'hydrogénéation sélective sont mélangées. Le mélange résultant est séché et désulfuré sur des tamis moléculaires 3A et 13X, commercialisé par la société Axens.

Le mélange ainsi traité est envoyé à l'unité d'oligomérisation sélective des isobutènes. Cette unité opère à V VH globale de 1, sur un catalyseur constitué de 90 % de silice et 10 % d'alumine à une température comprise entre 30°C et 50°C et une pression de 20 bars.

Une colonne à distiller (d) sépare une coupe riche en C4/C5, d'une coupe essence riche en oligomères C8 - C16.

Une fraction de la coupe C4/C5 (taux de recyclage de 1 tonne/tonne traitée, soit 50 % en masse) est utilisée comme diluant thermique.

L'oligocraquage est réalisé dans un réacteur fonctionnant à 2,8 bars absolus, à 510°C, avec une PPH de 3,5 h<sup>-1</sup> par rapport à la charge entrant dans le réacteur.

Un seul réacteur adiabatique à écoulement descendant en phase gaz est utilisé.

Le temps de cycle entre deux régénérations successives est de 48 h.

Le catalyseur utilisé est composé de 30 % de zéolithe ZSM-5 de rapport atomique Si/Al de 140 et de 70 % d'alumine gamma. Il est préparé sous forme de billes de 3 mm de diamètre mis en forme par la technique de l'« oil drop » et il s'écoule en lit mobile.

La coupe C4 venant de l'unité d'oligocraquage est recyclée dans le procédé d'oligocraquage, selon le bilan matière du Tableau 1.

La coupe essence provenant de l'unité d'oligomérisation a un RON de 96,5 et un MON de 84. La coupe essence provenant de l'unité oligocraquage a un RON de 96,5 et un

MON de 88,5. Le mélange de ces deux essences conduit à une essence de RON égal à 96,5 et un MON de 85.

Le rendement de la coupe C3 est de 19 %. Cette coupe C3 contient 95 % de propylène.

Le rendement global de la coupe essence est de 43 %.

Tableau 1

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4=	2 340	6 116	3 556	-	9 188	2 681	-	-	202	-
iC4=	2 889	2 889	1 524	-	221	1 720	-	-	129	-
Diènes	3 976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
Paraf	795	993	4 900	-	5 893	85 362	-	-	6 425	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	845	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	3 830	-	-	-
C5	-	-	-	-	-	-	-	-	1 633	-
C6-C12 Aros	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 231
Coke	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	3 227	3 227	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	1 450	1 450	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	22	22	-	-	-	-	-
Total	10 000	10 000	10 000	4 698	20 000	85 065	3 830	845	8 390	2 231

## Exemple 2

Les données sont les mêmes que celles de l'Exemple 1, à l'exception des points suivants :

- La charge (1) est une coupe C4 brute de vapocraquage.
- La charge (2') est une coupe C4 brute de FCC.
- Le recyclage (5) concerne une fraction des coupes C4 et C5 telle que donnée dans le bilan matière du Tableau 2.

Le RON de l'oligomérat est toujours de 96,5.

Le rendement coupe C3 global est de 22 %.

Le rendement global de la coupe essence est de 38 %.

Tableau 2

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4=	2 340	6 116	3 556	-	9 188	3 328	-	-	263	-
iC4=	2 889	2 889	1 524	-	221	2 136	-	-	169	-
Diènes	3 976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
Paraf	795	993	4 900	-	5 893	82 371	-	-	6 507	-
n+i C5=	-	-	-	-	-	1 633	-	-	129	-
Cy	-	-	-	-	-	1 436	-	-	113	-
Diènes C5	-	-	-	-	-	1 558	-	-	-	-
Inertes	-	-	-	-	-	-	-	-	123	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	975	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	4 423	-	-	-
C6-C12 Aros	-	-	-	-	3 227	3 227	-	-	-	2 576
Coke	-	-	-	-	1 450	1 450	-	-	-	-
C8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	-	22	22	-	-	-	-
Total	10 000	10 000	10 000	4 698	20 000	92 461	4 423	975	7 304	2 576

### Exemple 3

Les données de l'Exemple 3 sont les mêmes que celles de l'Exemple 1, à l'exception des points suivants :

- La charge (1) est une coupé C4 brute de vapocraquage.
- La charge (2') est une coupe C4 brute de FCC.
- Le recyclage (5') est renvoyé à l'unité d'oligomérisation sélective.
- Le temps de cycle de l'unité d'oligocraquage est allongé à 72 h. Ce recyclage (5') concerne maintenant une fraction des coupes C4 et C5 telle que montrée dans le bilan matière du Tableau 3.

Le rendement coupe C3 global est de 22 %.

Le taux de transformation des oléfines C4 en coupe C3 est de 47 %.

Le RON de l'oligomérat passe à 94,5 et le MON à 82.

Tableau 3

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4=	2 840	6 116	3 556	-	11 607	2 546	-	-	206	-
iC4=	2 889	2 889	1 524	-	302	1 634	-	-	132	-
Diènes	3 976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
Paraf	795	993	4 900	-	84 841	78 948	-	-	6 401	-
n+i C5=	-	-	-	-	1 249	1 249	-	-	101	-
Cy	-	-	-	-	30	30	-	-	2	-
Diènes C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inertés	-	-	-	-	2 011	2 011	-	-	163	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	807	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	3 658	-	-	-
C6-C12 Aros	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 131
Coke	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	4 385	-	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	1 970	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-
Total	10 000	10 000	10 000	6 378	100 041	86 419	3 658	807	7 007	2 131

**Exemple 4**

Les données de l'Exemple 4 sont les mêmes que celles de l'Exemple 1, à l'exception des points suivants :

- La charge (1) est une coupe C4 brute de vapocraquage.
- La charge (2') est un mélange de coupe C4 brute de FCC, d'une coupe C5 brute de FCC et d'une coupe C5 brute de vapocraquage ayant subi par ailleurs un traitement pour éliminer les diènes analogue à celui décrit pour la coupe C4.
- Le recyclage (5) est renvoyé à l'unité d'oligocraquage.
- Le temps de cycle de l'unité d'oligocraquage est de 48 h. Ce recyclage (5) concerne maintenant une fraction des coupes C4 et C5 telle que définie dans le bilan matière du Tableau 4.
- Le temps de cycle de l'unité d'oligocraquage est de 48 h.

Le rendement coupe C3 global est de 28 %.

Le taux de transformation des oléfines C4-C5 en coupe C3 est de 42 %.

Le RON de l'oligomérat passe à 94,5 et le MON à 82.

Tableau 4

kg/h	(1)	(2)	(2')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
nC4=	2 340	6 116	3 556	-	9 188	7 133	-	-	1 259	-
iC4=	2 889	2 889	1 524	-	221	4 577	-	-	808	-
Diènes	3 976	2	20	-	-	-	-	-	-	-
Paraf	795	993	4 900	-	5 893	42 168	-	-	7 441	-
n+i C5=	-	-	12 500	-	12 500	3 499	-	-	618	-
Cy	-	-	3 000	-	3 000	84	-	-	15	-
Diènes C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inertes	-	-	4 500	-	4 500	28 316	-	-	4 997	-
C1+C2	-	-	-	-	-	-	-	2 459	-	-
C3	-	-	-	-	-	-	11 151	-	-	-
C6-C12 Aros	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6 495
Coke	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	3 227	-	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	1 450	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-
Total	10 000	10 000	30 000	4 698	35 302	85 777	11 151	2 459	15 137	6 495

## REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion d'une coupe C4/C5 oléfinique en propylène et en essence, comprenant la succession d'étapes suivantes :
  - 1) dans le cas où la teneur en impuretés dioléfiniques et acétyléniques est supérieure à 1000 ppm, hydrogénéation sélective en phase liquide de ladite coupe sur au moins un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Pd et Pt, déposé sur un support d'oxyde réfractaire non-acide, de façon à obtenir un effluent ayant une teneur en insaturés d'au plus 1000 ppm,
  - 2) oligomérisation sélective des iso-oléfines d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape (1) suivie d'une distillation de façon à obtenir une fraction essence et au moins une coupe restante contenant moins de 10 % poids d'isobutènes,
  - 3) oligocraquage des  $\eta$ -oléfines, opérant en une étape, sur au moins une partie de la coupe restante de l'étape (2), sur un catalyseur comprenant au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme et un rapport atomique Si/Al de 50 à 500, suivie d'une séparation pour obtenir une fraction essence, du propylène et une coupe C4/C5 résiduelle.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape d'oligomérisation sélective est un catalyseur acide de type silice-alumine dont la teneur en silice est comprise entre 60 et 95 % poids et ayant comme additif entre 0,1 et 5 % poids d'oxyde de zinc.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel les conditions opératoires utilisées dans l'étape d'oligomérisation sélective sont :
  - température comprise entre 20°C et 95°C ;
  - pression comprise entre 10 bars et 50 bars et
  - débit volumique de charge par unité de masse de catalyseur compris entre 0,05  $h^{-1}$  et 5  $h^{-1}$ .
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le catalyseur utilisé dans l'étape d'oligocraquage est une zéolithe présentant une sélectivité de forme, cette zéolithe ayant un rapport Si/Al compris entre 75 et 150.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la zéolithe du catalyseur utilisé dans l'étape d'oligocraquage est choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type : MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS et MWW.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la zéolithe est ZSM-5.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la zéolithe du catalyseur utilisé dans l'étape d'oligocraquage est choisie dans le groupe formé par les zéolithes NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape d'oligocraquage est mise en œuvre au moyen d'une unité fonctionnant en lit mobile avec un catalyseur sous forme de billes de diamètre compris entre 1 et 3 mm.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la coupe C4/C5 résiduelle issue de l'étape (3) d'oligocraquage est recyclée au moins en partie dans l'étape (2) d'oligomérisation.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la coupe C4/C5 résiduelle issue de l'étape (3) d'oligocraquage est recyclée au moins en partie dans l'étape (3) d'oligocraquage.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la coupe C4/C5 résiduelle l'étape (3) d'oligocraquage est recyclée au moins en partie dans l'étape d'oligocraquage, et/ou dans l'étape d'oligomérisation sélective avec un rapport de débit rapporté à la charge entrant dans l'étape d'oligomérisation sélective de 1 à 5.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel la fraction essence issue de l'étape d'oligomérisation sélective est mélangée avec la fraction essence issue de l'étape d'oligocraquage de façon à obtenir une essence de RON au moins égal à 94.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la fraction essence issue de l'étape d'oligocraquage est soumise au moins en partie à une extraction des aromatiques.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel on traite dans l'étape (1) une coupe C4/C5 oléfinique de vapocraquage et on traite dans l'étape (2) une partie au moins de l'effluent issu de l'étape (1) et une coupe C4/C5 oléfinique de craquage catalytique.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel un catalyseur de l'étape (1) est constitué d'alumine et de Pd.

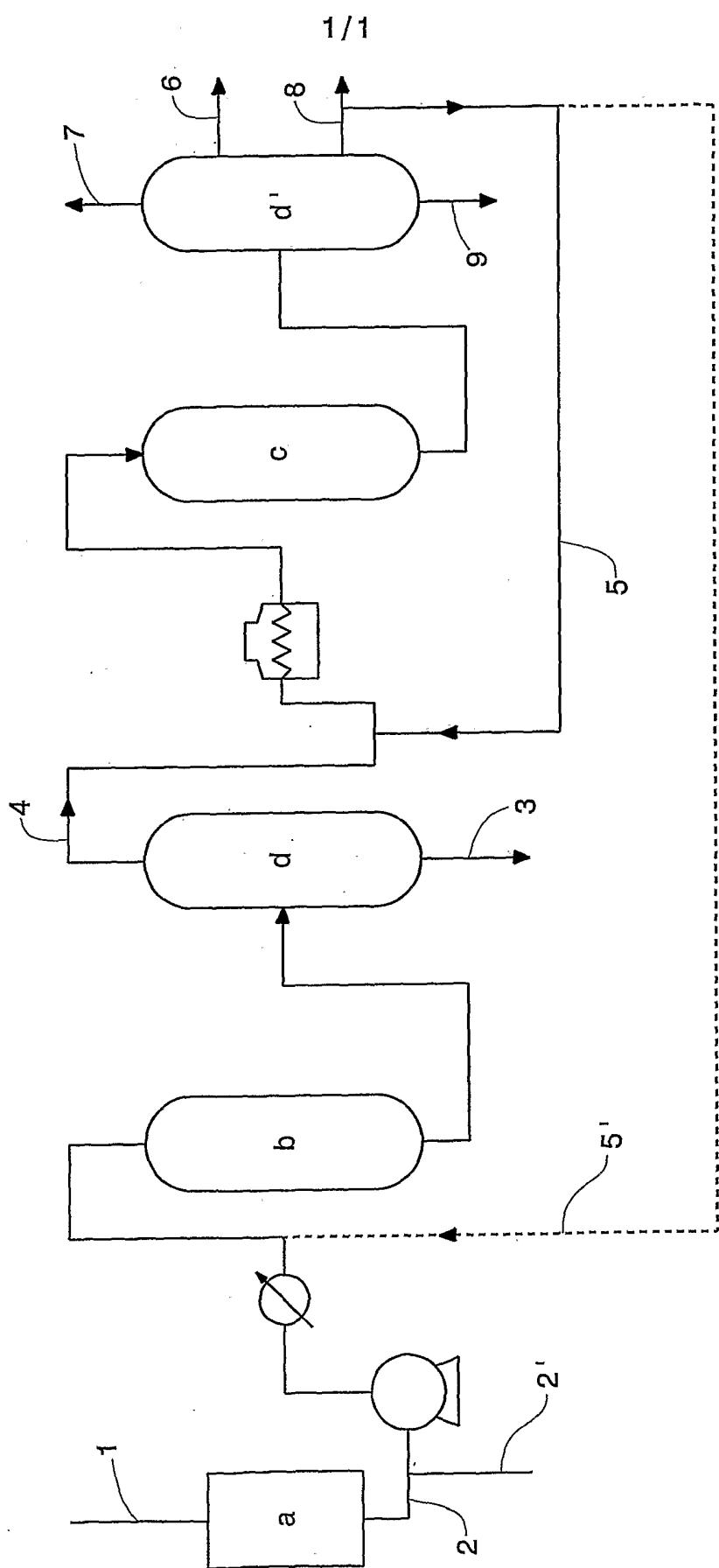
16. Installation comprenant :

- une unité d'hydrogénéation sélective contenant au moins un catalyseur comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Pd, Pt déposé sur un support d'oxyde réfractaire non-acide, l'unité étant munie de conduites pour l'entrée de la coupe oléfinique C4/C5 à traiter et de l'hydrogène et pour la sortie de l'effluent ;
- une unité d'oligomérisation sélective des iso-oléfines, comprenant successivement une unité de séchage, une unité de désulfuration et une unité réactionnelle contenant au moins un catalyseur acide d'oligomérisation sélective, l'unité étant munie de conduites pour le passage des effluents entre lesdites unités successives, pour l'entrée d'au moins une partie de l'effluent issu de l'unité d'hydrogénéation et pour la sortie de l'effluent ;
- une colonne de distillation séparant une fraction essence et au moins une coupe restante ;
- une unité d'oligocraquage des n-oléfines, contenant un catalyseur comprenant au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme et un rapport atomique Si/Al de 50 à 500, munie de conduites pour l'entrée d'au moins une partie de la coupe restante issue de la distillation de l'effluent d'oligomérisation et pour la sortie de l'effluent ;
- une colonne de distillation séparant une fraction essence, du propylène et une coupe C4/C5 résiduelle ;
- une conduite de recyclage d'une partie au moins de ladite coupe C4/C5 résiduelle vers l'unité d'oligomérisation ou vers l'unité d'oligocraquage et
- une zone de mélange des fractions essences issues de l'oligomérisation et de l'oligocraquage.

17. Installation selon la revendication 16 dans laquelle l'unité d'hydrogénéation comprend un réacteur à lit fixe à écoulement descendant de la charge, une conduite amenant l'effluent obtenu dans un second réacteur à lit fixe à co-courant ascendant dudit effluent et d'hydrogène.

18. Installation selon l'une des revendications 16 et 17 comportant en outre une unité d'extraction des aromatiques munie d'une conduite pour l'entrée de l'effluent d'oligocraquage et d'une conduite de sortie pour l'essence désaromatisée.

FIG 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2005/003141

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C10G50/00 C10G69/12 C07C2/10 C07C11/06

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)  
C10G 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)

EPO-Internal, API Data, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 837 199 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 19 September 2003 (2003-09-19) figure 1 page 6, line 34 – page 7, line 3 page 8, lines 7-9, 32, 33 page 9, lines 6-9, 27-29 page 10, lines 1-3 page 14, line 23 – page 15, line 19 page 16, lines 15-22 page 18, lines 1-8 page 21, lines 14-17	1-15
Y	page 6, line 34 – page 7, line 3 page 8, lines 7-9, 32, 33 page 9, lines 6-9, 27-29 page 10, lines 1-3 page 14, line 23 – page 15, line 19 page 16, lines 15-22 page 18, lines 1-8 page 21, lines 14-17	16-18
Y	US 4 392 002 A (COSYNS ET AL) 5 July 1983 (1983-07-05)	16-18
A	figure 1 column 1, lines 35-38 column 1, line 59 – column 2, line 13 column 2, lines 29-53 column 3, lines 1-4	1-15
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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
12 April 2006	24/04/2006
Name and mailing address of the ISA/ 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	Authorized officer  Harf, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2005/003141

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& FR 2 492 365 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; INSTITUT FRANCAIS PETROLE) 23 April 1982 (1982-04-23) cited in the application -----	
Y	US 6 049 017 A (VORA ET AL) 11 April 2000 (2000-04-11) cited in the application claim 1; figure 1 column 3, lines 32-37 column 3, line 51 – column 4, line 2 column 6, lines 46-55 column 10, lines 28-57 column 11, lines 12-27 -----	1-15
A	EP 0 109 059 A (MONTEDIPE S.P.A) 23 May 1984 (1984-05-23) claim 1 -----	1,4-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

 International application No  
 PCT/FR2005/003141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2837199	A 19-09-2003	AU 2003227818	A1	29-09-2003	
		CN 1642887	A	20-07-2005	
		EP 1487768	A1	22-12-2004	
		WO 03078364	A1	25-09-2003	
		JP 2005520874	T	14-07-2005	
		US 2005222475	A1	06-10-2005	
US 4392002	A 05-07-1983	CA 1173394	A1	28-08-1984	
		DE 3140573	A1	15-07-1982	
		FR 2492365	A1	23-04-1982	
		GB 2085916	A	06-05-1982	
		IT 1168178	B	20-05-1987	
		JP 57096087	A	15-06-1982	
		NL 8104676	A	17-05-1982	
		ZA 8107176	A	29-09-1982	
FR 2492365	A 23-04-1982	CA 1173394	A1	28-08-1984	
		DE 3140573	A1	15-07-1982	
		GB 2085916	A	06-05-1982	
		IT 1168178	B	20-05-1987	
		JP 57096087	A	15-06-1982	
		NL 8104676	A	17-05-1982	
		US 4392002	A	05-07-1983	
		ZA 8107176	A	29-09-1982	
US 6049017	A 11-04-2000	NONE			
EP 0109059	A 23-05-1984	DE	3372474	D1	20-08-1987

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2005/003141

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C10G50/00 C10G69/12 C07C2/10 C07C11/06

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)  
C10G 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)

EPO-Internal, API Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 837 199 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 19 septembre 2003 (2003-09-19) figure 1 page 6, ligne 34 – page 7, ligne 3 page 8, ligne 7-9, 32, 33 page 9, ligne 6-9, 27-29 page 10, ligne 1-3 page 14, ligne 23 – page 15, ligne 19 page 16, ligne 15-22 page 18, ligne 1-8 page 21, ligne 14-17	1-15
Y	page 6, ligne 34 – page 7, ligne 3 page 8, ligne 7-9, 32, 33 page 9, ligne 6-9, 27-29 page 10, ligne 1-3 page 14, ligne 23 – page 15, ligne 19 page 16, ligne 15-22 page 18, ligne 1-8 page 21, ligne 14-17	16-18
Y	US 4 392 002 A (COSYNS ET AL) 5 juillet 1983 (1983-07-05)	16-18
A	figure 1 colonne 1, ligne 35-38 colonne 1, ligne 59 – colonne 2, ligne 13 colonne 2, ligne 29-53 colonne 3, ligne 1-4	1-15
		-/-

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

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
12 avril 2006	24/04/2006
Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale 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	Fonctionnaire autorisé  Harf, J

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2005/003141

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	& FR 2 492 365 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; INSTITUT FRANCAIS PETROLE) 23 avril 1982 (1982-04-23) cité dans la demande -----	
Y	US 6 049 017 A (VORA ET AL) 11 avril 2000 (2000-04-11) cité dans la demande revendication 1; figure 1 colonne 3, ligne 32-37 colonne 3, ligne 51 – colonne 4, ligne 2 colonne 6, ligne 46-55 colonne 10, ligne 28-57 colonne 11, ligne 12-27 -----	1-15
A	EP 0 109 059 A (MONTEDIPE S.P.A) 23 mai 1984 (1984-05-23) revendication 1 -----	1, 4-6

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°  
PCT/FR2005/003141

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2837199	A	19-09-2003	AU CN EP WO JP US	2003227818 A1 1642887 A 1487768 A1 03078364 A1 2005520874 T 2005222475 A1	29-09-2003 20-07-2005 22-12-2004 25-09-2003 14-07-2005 06-10-2005
US 4392002	A	05-07-1983	CA DE FR GB IT JP NL ZA	1173394 A1 3140573 A1 2492365 A1 2085916 A 1168178 B 57096087 A 8104676 A 8107176 A	28-08-1984 15-07-1982 23-04-1982 06-05-1982 20-05-1987 15-06-1982 17-05-1982 29-09-1982
FR 2492365	A	23-04-1982	CA DE GB IT JP NL US ZA	1173394 A1 3140573 A1 2085916 A 1168178 B 57096087 A 8104676 A 4392002 A 8107176 A	28-08-1984 15-07-1982 06-05-1982 20-05-1987 15-06-1982 17-05-1982 05-07-1983 29-09-1982
US 6049017	A	11-04-2000		AUCUN	
EP 0109059	A	23-05-1984	DE	3372474 D1	20-08-1987