

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juin 2025 (12.06.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/119896 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 2/08 (2006.01) C07C 11/08 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01) C07C 11/107 (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/084479

(22) Date de dépôt international :

03 décembre 2024 (03.12.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2313698 06 décembre 2023 (06.12.2023) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON
(FR).

(72) Inventeurs : ROESLER, John ; IFP Energies nouvelles -
1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). HAROUN, Yacine ; IFP Energies nouvelles
- 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). COTTE, Olivier ; IFP Energies nouvelles -
1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). LETTAT, Abdelkader ; IFP Energies nou-
velles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MAL-
MAISON CEDEX (FR). ARIBERT, Nicolas ; IFP Ener-
gies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-
MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2(h))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que
déposée était en couleur ou en échelle de gris et est
disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: METHOD FOR OLIGOMERISING AN OLEFIN FEEDSTOCK IN A TUBULAR LOOP REACTOR

(54) Titre : PROCEDE D'OLIGOMERISATION D'UNE CHARGE OLEFINIQUE EN REACTEUR TUBULAIRE A BOUCLE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for oligomerising an olefin feedstock, the method comprising the following steps: a) injecting, into a tubular loop reactor, at least the olefin feedstock and a catalytic system, wherein the olefin feedstock is injected by an injection means located at a position A in the reactor, and forming a liquid phase that flows continuously through the reactor; b) drawing the products of the oligomerisation reaction through a drawing means located at a position B in the reactor, wherein the position B is located at a distance from the position A of between 70.00% and 99.99% of the total length of the loop of the reactor in the direction of flow of the liquid phase within the reactor. The present invention also relates to a tubular loop reactor for implementing the method according to the invention.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique comprenant les étapes suivantes : a) injection dans un réacteur tubulaire à boucle, d'au moins la charge oléfinique et un système catalytique, ladite charge oléfinique étant injectée par un moyen d'injection placé à une position A du réacteur, et formation d'une phase liquide s'écoulant en continu dans le réacteur; b) soutirage des produits de la réaction d'oligomérisation par un moyen de soutirage placé à une position B du réacteur située à une distance de la position A comprise entre 70,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur. La présente invention concerne également un réacteur tubulaire à boucle pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

WO 2025/119896 A1

DESCRIPTION

TITRE : PROCEDE D'OLIGOMERISATION D'UNE CHARGE OLEFINIQUE EN REACTEUR TUBULAIRE A BOUCLE

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention est dans le domaine de l'oligomérisation des oléfines, plus particulièrement dans le domaine de l'oligomérisation des oléfines en réacteur tubulaire à boucle (« loop reactor » selon la terminologie anglo-saxonne).

TECHNIQUE ANTERIEURE

10 Les procédés d'oligomérisation d'oléfinas, notamment d'éthylène, en réacteurs tubulaires à boucle sont connus de l'art antérieur.

Les réacteurs tubulaires à boucle sont utilisés pour oligomériser des composés oléfiniques, tels que l'éthylène ou d'autres oléfines à chaîne courte, en vue de produire des alpha oléfines. Ces réacteurs se caractérisent par leur conception tubulaire en forme de boucle, qui permet la circulation continue des réactifs et des produits. Ils sont équipés de systèmes d'alimentation par lesquels la phase gazeuse, le solvant et le catalyseur sont introduits et maintenus aux conditions de température et de pression. Un système de sous-tirage pour le prélevement du produit et un système pour le maintien en circulation de l'écoulement sont prévus, ainsi qu'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur

15 refroidissant pour éliminer la chaleur issue des réactions exothermiques.

20

JP10087518 divulgue un procédé de trimérisation d'éthylène en hexène-1 dans un réacteur tubulaire à boucle, le procédé permettant de supprimer l'adhésion du polymère de sous-produit à la surface de la paroi de refroidissement du réacteur, et de maintenir une efficacité élevée d'évacuation de la chaleur du réacteur.

25 CN103896704 divulgue un procédé d'oligomérisation d'éthylène dans un réacteur tubulaire à boucle. Un composant du catalyseur et une partie de la charge d'éthylène sont pré-dissous dans un solvant de réaction dans un récipient externe connecté au réacteur, puis la solution est introduite en continu dans le réacteur. L'autre partie de la charge d'éthylène est directement introduite dans le réacteur rempli du solvant de réaction. Le procédé présente

30 les avantages d'un contrôle de la pression du réacteur facilité, avec une activité du catalyseur élevée.

CN104056583 divulgue une méthode de contrôle pour un réacteur tubulaire à boucle dans un procédé d'oligomérisation d'éthylène. La méthode de contrôle permet à la fois de régler le débit d'un fluide thermique en temps réel et de régler en conséquence le débit d'une charge d'éthylène de manière à permettre à la température de réaction réelle dans le réacteur de s'approcher le plus possible de la température de réaction définie, garantissant ainsi un fonctionnement stable du réacteur.

Il existe un besoin constant d'améliorer les procédés existants d'oligomérisation d'oléfinés en réacteur tubulaire à boucle.

La demanderesse a démontré de façon surprenante que dans un procédé d'oligomérisation d'oléfinés mis en œuvre dans un réacteur tubulaire à boucle, lorsque les produits de réaction sont soutirés en une position la plus éloignée possible de la position d'injection de la charge oléfinique dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein du réacteur, des gains significatifs sont obtenus en conversion de la charge oléfinique ainsi qu'en en productivité vers les oléfinés désirées.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique, mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 15,0 MPa et à une température comprise entre 30 et 200°C, comprenant les étapes suivantes :

a) injection dans un réacteur tubulaire à boucle, d'au moins la charge oléfinique et un système catalytique, ladite charge oléfinique étant injectée par un moyen d'injection placé à une position A du réacteur, et formation d'une phase liquide s'écoulant en continu dans le réacteur ;

b) soutirage des produits de la réaction d'oligomérisation par un moyen de soutirage placé à une position B du réacteur située à une distance de la position A comprise entre 70,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

La présente invention concerne également un réacteur tubulaire à boucle apte à contenir une phase liquide, comprenant :

- un moyen d'injection d'une charge oléfinique placé à une position A du réacteur,
- un moyen de soutirage des produits placé à une position B du réacteur située à une distance de la position A comprise entre 70,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon la présente invention, l'expression « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrites. Si tel n'est pas le cas et que les valeurs limites ne sont pas incluses
5 dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température
10 plus préférée.

Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.

Procédé d'oligomérisation

15 Charge

La charge utilisée dans le procédé selon l'invention est une charge oléfinique, c'est-à-dire une charge ayant une teneur en oléfines supérieure à 75% poids, de préférence supérieure à 85% poids, de manière préférée supérieure à 95% poids.

Dans un mode de réalisation, les oléfines présentes dans la charge sont des oléfines ayant
20 entre 2 et 6 atomes de carbone.

Avantageusement, l'oléfine présente dans la charge est de l'éthylène.

La charge oléfinique peut être sous forme liquide ou gazeuse, de préférence gazeuse.

Avantageusement, la charge oléfinique est de l'éthylène gazeux.

Conditions opératoires

25 Dans un mode de réalisation, le procédé d'oligomérisation est mis en œuvre à une pression comprise entre 0,2 et 14,5 MPa, de manière préférée entre 0,3 et 14,0 MPa, et à une température comprise entre 35 et 180°C, de manière préférée entre 50 et 140°C.

Avantageusement la vitesse superficielle de la phase liquide s'écoulant dans le réacteur est comprise entre 1 et 20 m.s⁻¹, de préférence entre 1 et 15 m.s⁻¹.

Dans le mode de réalisation préférentiel dans lequel la charge oléfinique est de l'éthylène injecté sous forme gazeuse dans le réacteur, la phase liquide s'écoulant dans le réacteur est constituée soit du système catalytique, du solvant et des produits de la réaction d'oligomérisation qui se créent sous forme liquide, soit du système catalytique dissout dans un solvant et des produits de la réaction d'oligomérisation qui se créent sous forme liquide.

Dans un mode de réalisation, lorsque la charge est injectée sous forme gazeuse, la vitesse superficielle de la phase gazeuse avant sa dissolution dans la phase liquide est comprise entre 0,1 et 2 m.s⁻¹.

On entend par « vitesse superficielle », le rapport entre le débit volumique du fluide considéré par la section par laquelle passe le fluide.

Dans la zone à proximité de la position d'injection de la charge oléfinique, lorsque celle-ci est injectée sous forme d'un gaz dans le réacteur, est présent un mélange gaz/liquide, et progressivement lorsqu'on se rapproche de la position de soutirage, on passe à une phase entièrement liquide, car le gaz injecté réagit progressivement / se dissout progressivement dans la phase liquide.

Avantageusement le procédé d'oligomérisation selon l'invention est opéré en mode continu, c'est-à-dire que les injections de la charge oléfinique, du système catalytique, optionnellement d'un solvant sont réalisées en continu dans le réacteur, le soutirage des produits de la réaction d'oligomérisation sont également soutirés en continu du réacteur.

Le procédé d'oligomérisation selon l'invention peut être choisi parmi :

- Un procédé de dimérisation, par exemple un procédé de dimérisation de l'éthylène en butène-1.
- Un procédé de trimérisation, par exemple un procédé de trimérisation de l'éthylène en hexène-1.
- Un procédé de tétramérisation, par exemple un procédé de tétramérisation de l'éthylène en octène-1.

Etape a) d'injection

La présente invention comprend une étape a) d'injection dans un réacteur tubulaire à boucle, d'au moins la charge oléfinique et un système catalytique, ladite charge oléfinique étant injectée par un moyen d'injection placé à une position A du réacteur, et formation d'une phase liquide s'écoulant en continu dans le réacteur.

On entend par « position X », l'ensemble d'une section transversale donnée du tube du réacteur. Le moyen d'injection de la charge oléfinique peut être de toute configuration connue de l'homme du métier en fonction par exemple du diamètre de la section du tube du réacteur ou en fonction des débits de charge injectés. Le moyen d'injection peut être un ou
5 plusieurs injecteur mono-point disposé(s) en une position donnée du réacteur, ou un injecteur multi-points, les positions des points d'injections pouvant se situer n'importe où sur la section transversale donnée, en n'importe qu'elle position radiale le long d'un rayon r du tube du réacteur, par exemple en $r=0$ c'est-à-dire au centre du tube du réacteur, ou en $r=R$ avec R la longueur totale d'un rayon c'est-à-dire au niveau de la partie externe de la section
10 du tube. Il peut également par exemple être de forme annulaire comprenant de multiples points d'injection disposés en couronne, ou comprendre plusieurs injecteurs étagés sur une longueur donnée de la boucle du réacteur.

Dans un mode de réalisation préféré où la charge est de l'éthylène gazeux, le moyen d'injection comprend un distributeur gaz.

15 Dans un mode de réalisation, le système catalytique est injecté par un moyen d'injection placé à la position A du réacteur.

Dans un mode de réalisation, le système catalytique est injecté par un moyen d'injection placé à une position C du réacteur différente de la position A et de la position B.

Dans un mode de réalisation, l'étape a) comprend en outre l'injection d'un solvant dans le
20 réacteur tubulaire à boucle.

Dans un mode de réalisation, le solvant est injecté par un moyen d'injection placé à la position A du réacteur.

Le solvant est avantageusement choisi parmi les éthers, les alcools, les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, aromatiques ou non,
25 comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone, préférentiellement entre 4 et 12 atomes de carbone et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 atomes de carbone.

De préférence, le solvant est choisi parmi le pentane, l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, le cycloocta-1,5-diène, le benzène,
30 le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le diéthyléther, le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le tétrachloroéthane, l'hexachloroéthane, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le butène, l'hexène et l'octène, purs ou en mélange.

Dans un mode de réalisation, le solvant peut être choisi parmi les produits de la réaction d'oligomérisation.

Dans un mode de réalisation, le système catalytique et le solvant sont injectés seuls ou en mélange par un ou plusieurs moyen(s) d'injection placé(s) à une position C du réacteur
5 différente de la position A et de la position B.

Dans un autre mode de réalisation, le système catalytique est injecté par un moyen d'injection placé à une position C du réacteur et le solvant est injecté par un moyen d'injection placé à une position D du réacteur, la position C et la position D étant différentes entre elles et différentes de la position A et de la position B.

10 Système catalytique

Le système catalytique utilisé dans la présente invention peut être un système catalytique hétérogène tel qu'un matériau zéolitique et/ou un système catalytique homogène.

Avantageusement le système catalytique est un système catalytique homogène.

Tous les systèmes catalytiques homogènes connus de l'Homme du métier et aptes à être
15 mis en œuvre dans un procédé de dimérisation, de trimérisation, de tétramérisation et plus généralement dans un procédé d'oligomérisation selon l'invention, font partie du domaine de l'invention. Un exemple de systèmes catalytiques ainsi que leur mise en œuvre sont décrits dans les demandes FR2984311, FR2552079, FR3019064, FR3023183, FR3042989 ou FR3045414.

20 De préférence, le système catalytique homogène comprend, de préférence est constitué de :
- un précurseur métallique de préférence à base de nickel, de titane ou de chrome,
- optionnellement un agent activateur,
- optionnellement un additif.

25 Le précurseur métallique

Le précurseur métallique utilisé dans le système catalytique est choisi parmi les composés à base de nickel, de titane ou de chrome.

Dans un mode de réalisation, le précurseur métallique est à base de nickel et préférentiellement comprend du nickel de degré d'oxydation (+II). De préférence, le
30 précurseur de nickel est choisi parmi les carboxylates de nickel(II) tel que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel, les phénates de nickel(II), les naphthénates de nickel(II), l'acétate

de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), le chlorure de π -allylnickel(II), le bromure de π -allylnickel(II), le dimère du chlorure de methallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -allylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -methallylnickel(II) et le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), sous leur forme hydratée ou non, pris seuls ou en mélange.

Dans un second mode de réalisation, le précurseur métallique est à base de titane et préférentiellement comprend un composé aryloxy ou alcoxy du titane.

Le composé alcoxy du titane répond avantageusement à la formule générale $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ dans laquelle R est un radical alkyle linéaire ou ramifié. Parmi les radicaux alcoxy préférés, on peut citer à titre d'exemple non limitatifs : le tétraéthoxy, le tétraisopropoxy, le tétra-n-butoxy et le tétra-2-éthyl-hexyloxy.

Le composé aryloxy du titane répond avantageusement à la formule générale $[\text{Ti}(\text{OR}')_4]$ dans laquelle R' est un radical aryle substitué ou non par des groupements alkyle ou aryle. Le radical R' peut comporter des substituants à base d'hétéroatome. Les radicaux aryloxy préférés sont choisis parmi le phénoxy, le 2-méthylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,4,6-triméthylphénoxy, le 4-méthylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 4-phénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditertbutyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy et le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy, le radical biphénoxy, le binaphtoxy, le 1,8-naphtalène-dioxy.

Selon un troisième mode de réalisation, le précurseur métallique est à base de chrome et préférentiellement comprend un sel de chrome (II), un sel de chrome (III), ou un sel de degré d'oxydation différent pouvant comporter un ou plusieurs anions identiques ou différents, tels que par exemple des halogénures, des carboxylates, des acétylacétonates, des anions alcoxy ou aryloxy. De préférence, le précurseur à base de chrome est choisi parmi CrCl_3 , $\text{CrCl}_3(\text{tétrahydrofurane})_3$, $\text{Cr}(\text{acétylacétonate})_3$, $\text{Cr}(\text{naphténate})_3$, $\text{Cr}(\text{2-éthylhexanoate})_3$, $\text{Cr}(\text{acétate})_3$.

La concentration en nickel, en titane ou en chrome, est avantageusement comprise entre 0,001 et 300,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse réactionnelle, de préférence entre 0,002 et 100,0 ppm, préférentiellement entre 0,003 et 50,0 ppm, plus préférentiellement entre 0,05 et 20,0 ppm et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 10,0 ppm en masse de métal atomique par rapport à la masse liquide réactionnel, c'est-à-dire à la masse de phase liquide contenue dans le réacteur.

L'agent activateur

Optionnellement, quel que soit le précurseur métallique, le système catalytique comprend un ou plusieurs agents activateurs choisis parmi les composés à base d'aluminium tels que le dichlorure de méthylaluminium (MeAlCl_2), le dichloroéthylaluminium (EtAlCl_2), le
5 sesquichlorure d'éthylaluminium ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$), le chlorodiéthylaluminium (Et_2AlCl), le chlorodiisobutylaluminium ($\text{i-Bu}_2\text{AlCl}$), le triéthylaluminium (AlEt_3), le tripropylaluminium ($\text{Al}(\text{n-Pr})_3$), le triisobutylaluminium ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$), le diéthyl-éthoxyaluminium (Et_2AlOEt), le méthylaluminoxane (MAO), l'éthylaluminoxane et les méthylaluminoxanes modifiés (MMAO).

L'additif

10 Optionnellement, le système catalytique comprend un ou plusieurs additifs.

L'additif est choisi parmi les composés phosphorés monodentés, des composés phosphorés bidentés, des composés phosphorés tridentés, des composés oléfiniques, des composés aromatiques, des composés azotés, des bipyridines, des diimines, des éthers monodentés, des éthers bidentés, des thioéthers monodentés, des thioéthers bidentés, des carbènes
15 monodentés ou bidentés, des ligands mixtes tels que des phosphinopyridines, des iminopyridines, des bis(imino)pyridines

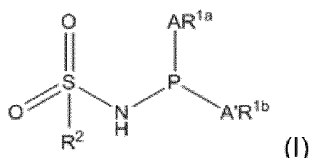
Lorsque le précurseur métallique du système catalytique est à base de nickel, l'additif est choisi parmi,

- les composés de type azoté, tels que la triméthylamine, la triéthylamine, le pyrrole, le 2,5-
20 diméthylpyrrole, la pyridine, la 2-méthylpyridine, la 3-méthylpyridine, la 4-méthylpyridine, la 2-méthoxypyridine, la 3-méthoxypyridine, la 4-méthoxypyridine, la 2-fluoropyridine, la 3-fluoropyridine, la 3-trifluométhylpyridine, la 2-phénylpyridine, la 3-phénylpyridine, la 2-benzylpyridine, la 3,5-diméthylpyridine, la 2,6-diterbutylpyridine et la 2,6-diphénylpyridine, la quinoline, la 1,10-phénanthroline, N-méthylpyrrole, N-butylpyrrole N-méthylimidazole, le N-
25 butylimidazole, la 2,2'-bipyridine, la N,N'-diméthyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-butane-2,3-diimine, la N,N'-diphényl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-diphényl-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, ou
- 30 - les composés de type phosphine choisis indépendamment parmi la tributylphosphine, la triisopropylphosphine, la tricyclopentylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la

triphénylphosphine, la tris(o-tolyl)phosphine, le bis(diphénylphosphino)éthane, l'oxyde de trioctylphosphine, l'oxyde de triphénylphosphine, la triphénylphosphite, ou

- les composés répondant à la formule générale (I) ou un des tautomères dudit composé :

[Chem 1]



5

dans laquelle

- A et A', identiques ou différents, sont indépendamment un oxygène ou une liaison simple entre l'atome de phosphore et un atome de carbone,

- les groupements R^{1a} et R^{1b} sont indépendamment choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant ou non des hétéroéléments; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 2-méthylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophenyle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle,

- le groupement R² est choisi indépendamment parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, pentyle, cyclohexyle, adamantyle, substitués ou non, contenant des hétéroéléments ou non ; les groupements phényle, o-tolyle, m-tolyle, p-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-n-butylephényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophenyle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphthyle, bisnaphthyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle.

Lorsque le précurseur métallique du système catalytique est à base de titane, l'additif est choisi parmi l'éther diéthylique, le diisopropyléther, le dibutyléther, le diphényléther, le 2-méthoxy-2-méthylpropane, 2-méthoxy-2-méthylbutane, le diméthoxy-2,2 propane, le di(2-éthylhexyloxy)-2,2 propane, le 2,5-dihydrofurane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxytétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 3-méthyltétrahydrofurane, le 2,3-

dihydropyrane, le tétrahydropyrane, le 1,3-dioxolane, le 1,3-dioxane, le 1,4-dioxane, le diméthoxyéthane, di(2-méthoxyéthyl)éther, le benzofurane, le glyme et le diglyme pris seuls ou en mélange.

Lorsque le précurseur métallique du système catalytique est à base de chrome, l'additif est
5 choisi parmi,

- les composés de type azoté, tels que la triméthylamine, la triéthylamine, le pyrrole, le 2,5-diméthylpyrrole, la pyridine, la 2-méthylpyridine, la 3-méthylpyridine, la 4-méthylpyridine, la 2-méthoxypyridine, la 3-méthoxypyridine, la 4-méthoxypyridine, la 2-fluoropyridine, la 3-fluoropyridine, la 3-trifluorométhylpyridine, la 2-phénylpyridine, la 3-phénylpyridine, la 2-benzylpyridine, la 3,5-diméthylpyridine, la 2,6-diterbutylpyridine et la 2,6-diphénylpyridine, la
10 quinoline, la 1,10-phénanthroline, N-méthylpyrrole, N-butylpyrrole N-méthylimidazole, le N-butylimidazole, la 2,2'-bipyridine, la N,N'-diméthyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-di-t-butyl-butane-2,3-diimine, la N,N'-diphényl-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-éthane-1,2-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-
15 éthane-1,2-diimine, la N,N'-diphényl-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diméthyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, la N,N'-bis-(diisopropyl-2,6-phényl)-butane-2,3-diimine, ou

- les composés aryloxy de formule générale $[M(R^3O)_{2-n}X_n]_y$ dans laquelle

* M est choisi parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, de préférence le magnésium,

20 * R^3 est un radical aryl contenant de 6 à 30 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical alkyl contenant de 1 à 20 atomes de carbone,

* n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs de 0 ou 1, et

* y est un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence y est égal à 1, 2, 3 ou 4.

De préférence, le radical aryloxy R^3O est choisi parmi le 4-phénylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 2,3,5,6-tétraphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditertbutyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le 2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy et le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy.

Les deux radicaux aryloxy peuvent être portés par une même molécule, comme le radical
30 biphénoxy, le binaphtoxy ou le 1,8-naphtalène-dioxy, De préférence, le radical aryloxy R^3O est le 2,6-diphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy ou le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy.

Dans un mode de réalisation, le système catalytique homogène est dissout dans un solvant. Le solvant est avantageusement choisi parmi les éthers, les alcools, les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, aromatiques ou non, comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone, préférentiellement entre 4 et 12 atomes de carbone et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 atomes de carbone.

De préférence, le solvant est choisi parmi le pentane, l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, le cycloocta-1,5-diène, le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le diéthyléther, le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le tétrachloroéthane, l'hexachloroéthane, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le butène, l'hexène et l'octène, purs ou en mélange.

Dans un mode de réalisation, le solvant peut être choisi parmi les produits de la réaction d'oligomérisation.

Etape b) de soutirage

La présente invention comprend une étape b) de soutirage des produits de la réaction d'oligomérisation par un moyen de soutirage placé à une position B du réacteur située à une distance de la position A comprise entre 70,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

Avantageusement les produit de la réaction d'oligomérisation soutirés sont compris dans la phase liquide s'écoulant en continu dans le réacteur.

Les produits de la réaction d'oligomérisation peuvent comprendre du butène-1 dans le cas d'un procédé de dimérisation de l'éthylène.

Les produits de la réaction d'oligomérisation peuvent comprendre de l'hexène-1 dans le cas d'un procédé de trimérisation de l'éthylène.

Les produits de la réaction d'oligomérisation peuvent comprendre de l'octène-1 dans le cas d'un procédé de tétramérisation de l'éthylène.

Le moyen de soutirage des produits de la réaction d'oligomérisation peut être de toute configuration connue de l'homme du métier.

Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 75,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 80,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

5 Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 85,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 90,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

10 Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 95,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

15 Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 97,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 99,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

Réacteur d'oligomérisation

20 La présente invention concerne également un réacteur tubulaire à boucle 4 apte à contenir une phase liquide, comprenant :

- un moyen d'injection d'une charge oléfinique 1 placé à une position A du réacteur,
 - un moyen de soutirage des produits 3 placé à une position B du réacteur située à une distance de la position A comprise entre 70,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle
- 25 dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

Dans un mode de réalisation, le réacteur tubulaire à boucle 4 comprend en outre un moyen d'injection d'un système catalytique 2 et éventuellement d'un solvant placé à une position C du réacteur 4 différente de la position A et de la position B.

30 Dans un mode de réalisation, le réacteur tubulaire à boucle comprend en outre un moyen d'injection d'un système catalytique 2 placé à une position C du réacteur, et un moyen d'injection d'un solvant 2' placé à une position D du réacteur, la position C et la position D étant différentes entre elles, et différentes de la position A et de la position B.

Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 75,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

5 Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 80,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 85,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

10 Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 90,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

15 Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 95,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 97,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

20 Avantageusement, la position B est située à une distance de la position A comprise entre 99,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

25 Avantageusement le réacteur selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs moyens de refroidissement, par exemple une double enveloppe s'étendant sur au moins une partie de la longueur totale de la boucle du réacteur 4 dans laquelle circule un fluide caloporteur refroidissant, dans le but d'éliminer la chaleur issue des réactions exothermiques.

Avantageusement ces moyens de refroidissements sont situés au niveau des portions droites du réacteur 4.

30 Avantageusement le réacteur 4 selon l'invention comprend en outre un système de reprise de pression 5 pour maintenir la circulation d'une phase liquide à l'intérieur de celui-ci, par exemple une pompe de recirculation ou une turbine.

LISTE DES FIGURES

[Fig. 1]

Figure 1 : Représentation schématique (non à l'échelle) d'un réacteur tubulaire à boucle 4 selon un mode de réalisation de l'invention et pour la mise en œuvre du procédé d'oligomérisation selon un mode de réalisation de l'invention. Dans une première

5 configuration, à la position A est injecté 1 la charge oléfinique, le système catalytique et éventuellement un solvant. Dans une deuxième configuration, à la position A est injecté 1 la charge oléfinique, à la position C est injecté 2 un système catalytique accompagné ou non d'un solvant. Dans une troisième configuration, à la position A est injecté 1 la charge oléfinique, à la position C est injecté 2 un système catalytique, et à la position D est injecté 2'

10 un solvant. Une pompe de recirculation 5 permet de maintenir l'écoulement de la phase liquide au sein du réacteur 4 selon un sens de circulation 6. Les produits de la réaction 3 sont soutirés du réacteur 4 par un moyen de soutirage placé à une position B du réacteur 4, la position B pouvant être placée sur le réacteur 4 dans une zone située à une distance de la position A comprise entre 70,00% B' et 99,99% B'' de la longueur totale de la boucle dudit

15 réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein dudit réacteur 4.

EXEMPLES

Exemple 1 : Procédé selon un mode de réalisation de l'invention de dimérisation d'éthylène en butène-1 :

On considère un procédé de dimérisation d'éthylène en butène-1 réalisé selon le schéma de

20 la figure 1. Une charge d'éthylène 1 et un système catalytique 2 homogène à base de Ni sont injectés dans le réacteur 4. Le réacteur 4 possède un diamètre de 0,55m, et une longueur de boucle totale de $L = 1178$ m. La température et la pression dans le réacteur 4 sont de 50°C et 2,6 MPa. La charge est injectée à un débit de 12,9 kg/s, la vitesse superficielle de la phase liquide dans le réacteur 4 est de 10,3 m.s⁻¹.

25 Le tableau suivant compare les valeurs de conversion et de productivité du procédé pour différentes positions de soutirage B des produits d'oligomérisation 3 situés à une distance de la position A d'injection de la charge de 50% de L (589 m ; comparatif), à une distance de la position A de 80% de L (942,4 m ; selon l'invention), à une distance de la position A de 90% de L (1060,2 m ; selon l'invention) et à une distance de la position A de 99,90% de L

30 (1176,822 m ; selon l'invention) dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein du réacteur 4.

[Table1]

Distance	Taux de conversion		Productivité	
	valeur	gain	valeur	gain
% L	%C ₂ =	%	(kg-butène-1)/(kg-éthylène)	%
50	85,28	0,00%	0,6461	0.00%
80	85,5	0,31%	0,6479	0.28%
90	85,6	0,41%	0,6485	0.37%
99,90	85,72	0,51%	0,6491	0.46%

On observe donc qu'en plaçant la position de soutirage B des produits à une distance de la position A d'injection de la charge d'éthylène comprise entre 70,00 et 99,99% de la longueur de boucle totale du réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein du réacteur 4, permet d'obtenir des gains en conversion de l'éthylène (jusqu'à +0,51% pour une distance de B à 99,90% de L vs 50% de L) et des gains en productivité (jusqu'à +0,46% pour une distance de B à 99,90% de L vs 50% de L).

Exemple 2 : Procédé selon un mode de réalisation de l'invention de trimérisation d'éthylène en hexène-1 :

On considère un procédé de trimérisation d'éthylène en hexène-1 réalisé selon le schéma de la figure 1. Une charge d'éthylène 1, un système catalytique 2 homogène à base de Cr et du cyclohexane 2' comme solvant sont injectés dans le réacteur 4. Le réacteur 4 possède un diamètre de 0,25m, et une longueur de boucle totale de L = 1330 m. La température et la pression dans le réacteur 4 sont de 60°C et 13,5 MPa. La charge 1 est injectée à un débit de 5,2 kg/s, le solvant 2 est injecté à un débit de 11,9 kg/s, la vitesse superficielle de la phase liquide dans le réacteur 4 est de 13 m.s⁻¹.

Le tableau suivant compare les valeurs de conversion et de productivité du procédé pour différentes positions de soutirage B des produits d'oligomérisation 3 située à une distance de la position A d'injection de la charge de 50% de L (665 m ; comparatif), à une distance de la position A de 80% de L (1064 m ; selon l'invention), à une distance de la position A de 90% de L (1197 m ; selon l'invention) et à une distance de la position A de 99,90% de L (1128,87 m ; selon l'invention) dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein du réacteur 4.

[Table2]

Distance	Taux de conversion		Productivité	
	valeur	gain	valeur	gain
% L	%C ₂ =	%	(kg-hexène-1)/(kg-éthylène)	%
50	52,2	0,00%	0,4969	0,00%
80	52,6	0,81%	0,5009	0,81%
90	52,8	1,07%	0,5023	1,08%
99,90	52,9	1,34%	0,5036	1,35%

On observe donc qu'en plaçant la position de soutirage B des produits à une distance de la position A d'injection de la charge d'éthylène comprise entre 70,00 et 99,99% de la longueur de boucle totale du réacteur 4 dans le sens d'écoulement 6 de la phase liquide au sein du réacteur 4, permet d'obtenir des gains en conversion de l'éthylène (jusqu'à +1,34% pour une distance de B à 99,90% de L vs 50% de L) et des gains en productivité (jusqu'à +1,35% pour une distance de B à 99,90% de L vs 50% de L).

REVENDICATIONS

1. Procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique, mis en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 15,0 MPa et à une température comprise entre 30 et 200°C, comprenant les étapes suivantes :

5 a) injection dans un réacteur tubulaire à boucle, d'au moins la charge oléfinique et un système catalytique, ladite charge oléfinique étant injectée par un moyen d'injection placé à une position A du réacteur, et formation d'une phase liquide s'écoulant en continu dans le réacteur ;

10 b) soutirage des produits de la réaction d'oligomérisation par un moyen de soutirage placé à une position B du réacteur située à une distance de la position A comprise entre 70,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge oléfinique est de l'éthylène gazeux.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le système catalytique est injecté par un moyen d'injection placé à une position C du réacteur différente de la position A et de la position B.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) comprend en outre l'injection d'un solvant dans le réacteur tubulaire à boucle.

20 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le système catalytique et le solvant sont injectés seuls ou en mélange par un ou plusieurs moyen(s) d'injection placé(s) à une position C du réacteur différente de la position A et de la position B.

25 6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le système catalytique est injecté par un moyen d'injection placé à une position C du réacteur et le solvant est injecté par un moyen d'injection placé à une position D du réacteur, la position C et la position D étant différentes entre elles et différentes de la position A et de la position B.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le système catalytique est un système catalytique homogène.

30 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le système catalytique homogène comprend un précurseur métallique à base de nickel, de titane ou de chrome.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la position B est située à une distance de la position A comprise entre 85,00 et 99,99 % de la longueur totale L de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la position B est située à une distance de la position A comprise entre 95,00 et 99,99 % de la longueur totale L de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la position B est située à une distance de la position A comprise entre 99,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur dans le sens d'écoulement de la phase liquide au sein dudit réacteur.

12. Réacteur tubulaire à boucle (4) apte à contenir une phase liquide, comprenant :

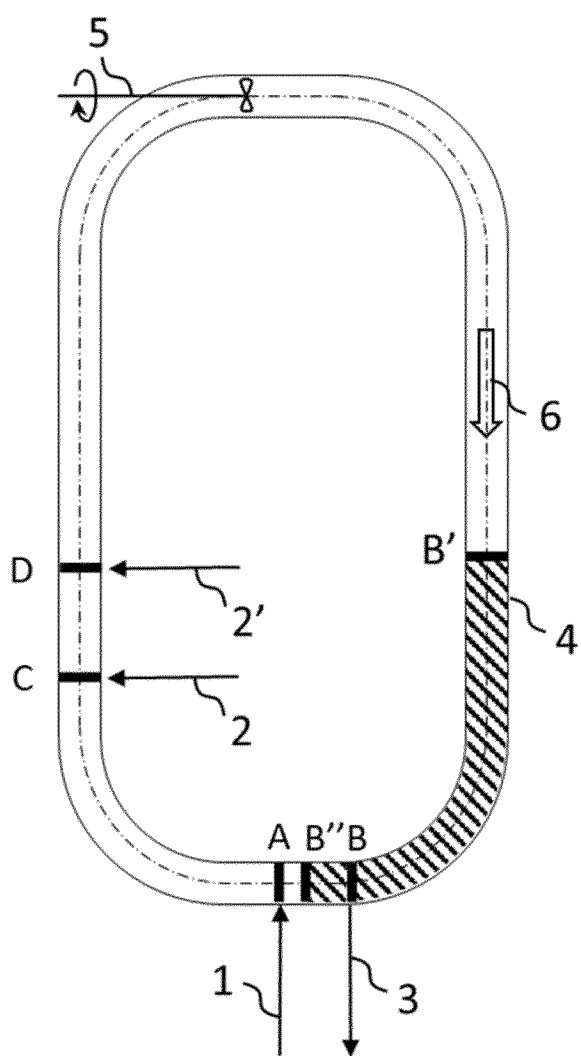
15 - un moyen d'injection d'une charge oléfinique (1) placé à une position A du réacteur,
- un moyen de soutirage des produits (3) placé à une position B du réacteur située à une distance de la position A comprise entre 70,00 et 99,99 % de la longueur totale de la boucle dudit réacteur (4) dans le sens d'écoulement (6) de la phase liquide au sein dudit réacteur (4).

20 13. Réacteur (4) selon la revendication 12, comprenant en outre un moyen d'injection d'un système catalytique et éventuellement d'un solvant (2) placé à une position C du réacteur différente de la position A et de la position B.

25 14. Réacteur (4) selon la revendication 12, comprenant en outre un moyen d'injection d'un système catalytique (2) placé à une position C du réacteur, et un moyen d'injection d'un solvant (2') placé à une position D du réacteur, la position C et la position D étant différentes entre elles, et différentes de la position A et de la position B.

15. Réacteur (4) selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel la position B est située à une distance de la position A comprise entre 85,00 et 99,99 % de la longueur totale L de la boucle dudit réacteur (4) dans le sens d'écoulement (6) de la phase liquide au sein dudit réacteur (4).

[Fig 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/084479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C07C 2/08*(2006.01)i; *B01J 19/18*(2006.01)i; *C07C 2/32*(2006.01)i; *C07C 11/08*(2006.01)i; *C07C 11/107*(2006.01)i

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)

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103896704 B (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; BEIJING RES INST CHEM IND) 27 April 2016 (2016-04-27) claims 1,11 example 1 figure 1	1-15
X	CN 113511949 A (MERYER SHANGHAI TECH CO LTD) 19 October 2021 (2021-10-19) claims 1-6 figures 1,2	1-15
X	P WASSERSCHIED ET AL. "Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents - design and application of a continuous loop reactor" <i>CATALYSIS TODAY</i> , AMSTERDAM, NL, Vol. 66, No. 2-4, 30 March 2001 (2001-03-30), pages 309-316 DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00617-9 ISSN: 0920-5861, XP055331603 page 314, paragraph 2.2-2.3 figure 1	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 application or patent 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

28 March 2025

Date of mailing of the international search report

26 May 2025

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Seitner, Irmgard

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/084479

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2023052464 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL]) 06 April 2023 (2023-04-06) claims 1,8,12,15,24 figure 1	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/084479

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103896704	B	27 April 2016	NONE			
CN	113511949	A	19 October 2021	NONE			
WO	2023052464	A1	06 April 2023	CN	118043297	A	14 May 2024
				EP	4408818	A1	07 August 2024
				JP	2024537046	A	10 October 2024
				KR	20240074805	A	28 May 2024
				US	2024391850	A1	28 November 2024
				WO	2023052464	A1	06 April 2023

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C2/08 B01J19/18 C07C2/32 C07C11/08 C07C11/107 ADD.		
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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 103 896 704 B (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; BEIJING RES INST CHEM IND) 27 avril 2016 (2016-04-27) revendications 1,11 exemple 1 figure 1 -----	1 - 15
X	CN 113 511 949 A (MERYER SHANGHAI TECH CO LTD) 19 octobre 2021 (2021-10-19) revendications 1-6 figures 1,2 ----- - / - -	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 28 mars 2025		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/05/2025
Nom 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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Seitner, Irmgard

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	P WASSERSCHIED ET AL: "Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents - design and application of a continuous loop reactor", CATALYSIS TODAY, vol. 66, no. 2-4, 30 mars 2001 (2001-03-30), pages 309-316, XP055331603, AMSTERDAM, NL ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00617-9 page 314, alinéa 2.2-2.3 figure 1 -----	1 - 15
X	WO 2023/052464 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL]) 6 avril 2023 (2023-04-06) revendications 1,8,12,15,24 figure 1 -----	1 - 15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/084479

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103896704	B	27-04-2016	AUCUN	
CN 113511949	A	19-10-2021	AUCUN	
WO 2023052464	A1	06-04-2023	CN 118043297 A	14-05-2024
			EP 4408818 A1	07-08-2024
			JP 2024537046 A	10-10-2024
			KR 20240074805 A	28-05-2024
			US 2024391850 A1	28-11-2024
			WO 2023052464 A1	06-04-2023