

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

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



A standard linear barcode is located at the bottom of the page, spanning most of the width. It is used for tracking and identification purposes.

**(10) Numéro de publication internationale**

WO 2010/023369 A1

**(43) Date de la publication internationale**  
4 mars 2010 (04.03.2010)

PCT

- (51) **Classification internationale des brevets :**  
**C10G 63/04** (2006.01)      **C07C 11/06** (2006.01)  
**C07C 2/12** (2006.01)      **C10G 11/18** (2006.01)  
**C07C 4/06** (2006.01)      **C10G 69/04** (2006.01)

(21) **Numéro de la demande internationale :**  
PCT/FR2009/000945

(22) **Date de dépôt international :**  
29 juillet 2009 (29.07.2009)

(25) **Langue de dépôt :** français

(26) **Langue de publication :** français

(30) **Données relatives à la priorité :**  
08/04759      29 août 2008 (29.08.2008)      FR

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

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **DIGNE, Romina** [FR/FR]; 19, rue des trois Pierres, F-69007 Lyon (FR). **CALLEBERT, Olivier** [FR/FR]; 388, avenue Napoléon Bonaparte, F-92500 Rueil Malmaison (FR). **ROUX, Romain** [FR/FR]; 1, rue Gustave Flaubert, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(74) **Mandataire** : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée** :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**Publiée :**

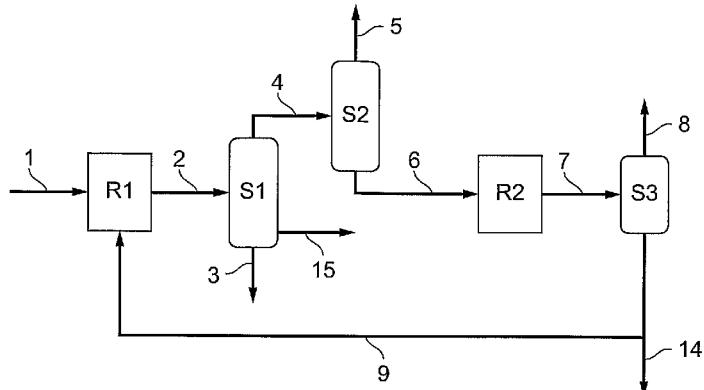
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD OF CONVERTING A HEAVY CHARGE INTO PETROL AND PROPYLENE, HAVING A VARIABLE-YIELD STRUCTURE

**(54) Titre : PROCÉDÉ DE CONVERSION D'UNE CHARGE LOURDE EN ESSENCE ET EN PROPYLÈNE PRÉSENTANT UNE STRUCTURE DE RENDEMENT MODULABLE**

**Figure 1**



**(57) Abstract :** The present invention describes a method of converting a heavy charge providing great flexibility in the production of propylene and petrol. The method uses a catalytic cracking unit followed by a unit for the oligomerization of the C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub> or C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub> olefins depending on the chosen production. The method according to the invention covers the cases in which the catalytic cracking is carried out in a single reactor or in two separate reactors, each reactor possibly operating in ascending or descending flow mode. Optionally, a unit for hydrogenating the olefin cuts may be placed upstream of the oligomerization unit.

(57) Abrégé : La présente invention

*[Suite sur la page suivante]*



---

décrit un procédé de conversion d'une charge lourde présentant une grande flexibilité sur la production de propylène et d'essence. Le procédé fait appel à une unité de craquage catalytique suivie d'une unité d' oligomérisation des oléfines en C<sub>3</sub>/4, C<sub>4</sub>, ou C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub> selon la production choisie. Le procédé selon l'invention couvre les cas où le craquage catalytique est effectué dans un seul réacteur ou deux réacteurs distincts, chaque réacteur pouvant fonctionner en écoulement ascendant ou descendant. En option, une unité d'hydrogénération des coupes oléfiniques peut être placée en amont de l'unité d'oli omérisation.

**PROCEDE DE CONVERSION D'UNE CHARGE LOURDE EN ESSENCE ET EN PROPYLENE PRESENTANT UNE STRUCTURE DE RENDEMENT MODULABLE****DOMAINE DE L'INVENTION**

5 L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée lourde présentant une grande flexibilité sur la production d'essence et de propylène. Plus précisément, le procédé selon la présente invention permet de coproduire de l'essence avec un rendement minimum et du propylène avec un rendement pouvant atteindre 10 % poids de la charge.

Le rendement minimum en essence dépend de la charge de départ, mais sur des charges 10 usuelles telles que des distillats sous vide ou des résidus atmosphériques, ce rendement minimum est supérieur à 40%, et préférentiellement supérieur à 45% poids, par rapport à la charge entrante.

La demande en propylène augmente fortement depuis de nombreuses années. La source principale de production de propylène est le vapocraquage de naphta. L'augmentation du 15 rendement en propylène du procédé de vapocraquage étant limitée, les raffineurs sont incités à produire de plus en plus de propylène par le procédé de craquage catalytique connu sous le sigle FCC, abréviation de la terminologie anglo-saxonne "Fluid Catalytic Cracking", qui signifie Craquage Catalytique en lit Fluidisé.

Le procédé FCC permet de convertir des charges hydrocarbonées lourdes, dont la température 20 d'ébullition initiale est généralement supérieure à 340°C en des fractions hydrocarbonées plus légères, notamment une coupe essence, par craquage des molécules de la charge lourde en présence d'un catalyseur acide.

Le FCC produit également des Gaz de Pétrole Liquéfiés (GPL) en quantité importante avec des teneurs en oléfines élevées.

25 La mise en œuvre du craquage catalytique orientée vers la production de propylène repose soit sur des conditions opératoires plus sévères (augmentation de la température en sortie du réacteur FCC et circulation du catalyseur plus élevée), soit sur l'utilisation d'additifs spécifiques au catalyseur de craquage, soit sur une combinaison de ces deux moyens principaux.

30 Généralement le rendement en propylène est acquis au détriment du rendement en essence et est associé à des conditions opératoires relativement sévères.

Dans le procédé selon la présente invention, le rendement en essence est maintenu à une valeur minimum qui dépend bien entendu de la nature de la charge et du catalyseur utilisé, même lorsque les conditions opératoires sont déterminées en vue de maximiser la production de propylène.

- 5 Lorsque l'objectif de production de propylène disparaît, le procédé permet alors de maximiser la production d'essence.

Le procédé objet de la présente invention peut donc être globalement présenté comme un procédé de coproduction de propylène et d'essence avec un rendement minimum d'essence.

- Le procédé met en œuvre successivement des réactions de craquage catalytique, et  
10 d'oligomérisation des oléfines issues de la coupe C3/C4, ou de la coupe C4, ou de la coupe C4/C5), le terme Cn désignant une coupe d'hydrocarbures ayant n atomes de carbone. Ce procédé produit de l'essence avec un rendement minimum généralement supérieur à 40 % poids par rapport à la charge entrante, et du propylène avec un rendement modulable dans une large gamme, pouvant aller sur certaines charges jusqu'à 10 % poids.
- 15 La présente invention est compatible avec toutes les technologies de réacteur de craquage catalytique, que ce soit une technologie à écoulement gaz solide ascendant (appelé "riser" dans la terminologie anglo saxonne), ou une technologie à écoulement descendant (appelée "dropper" dans la terminologie anglo saxonne).

20 EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

Le brevet FR 2 837 213 décrit un procédé de conversion d'une charge lourde qui comprend une étape de craquage catalytique, d'hydrogénéation sélective et d'oligomérisation des oléfines à 4 et/ou 5 atomes de carbone issues du craquage catalytique. La charge lourde et les oligomères sont craquées ensemble ou séparément avec le même catalyseur. Les effluents de  
25 craquage sont séparés dans une zone de fractionnement commune. Une partie de la coupe C4 ou C4/C5 obtenue après fractionnement est oligomérisée. Lorsque la coupe C4 est oligomérisée puis craquée comme charge secondaire, ce procédé accroît le rendement en propylène tout en conservant le rendement en essence. Le procédé selon la présente invention permet comme le brevet cité d'augmenter le rendement en propylène tout en augmentant  
30 faiblement le rendement en essence, mais il offre de plus la possibilité d'augmenter très fortement le rendement en essence et la capacité de l'unité si la production de propylène n'est plus souhaitée et ceci avec la même installation et sans changer de catalyseur.

Le brevet FR 2 837 199 décrit un procédé de production de propylène et d'essence comprenant au moins une étape d'oligomérisation et une étape de craquage catalytique des oligomères formés. Les oligomères formés à partir d'oléfines à 4 et/ou 5 atomes de carbone sont craqués dans l'unité de craquage catalytique pour former du propylène en grande quantité. La charge du procédé selon le brevet cité est donc une charge hydrocarbonée "légère" de point d'ébullition inférieur à 340°C. Contrairement au procédé décrit dans le brevet FR 2 837 199, le procédé selon la présente invention concerne la conversion d'une charge lourde dont le point d'ébullition est supérieur à 340°C afin d'obtenir beaucoup d'essence et plus ou moins de propylène.

#### DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES

La figure 1 représente un schéma du procédé selon l'invention dans la marche dite "maxi propylène".

La figure 2 représente un schéma du procédé selon l'invention dans la marche dite "maxi essence".

#### DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée dite lourde, c'est à dire constituée d'hydrocarbures de température d'ébullition supérieure à environ 340°C, en vue de coproduire du propylène et de l'essence avec un rendement minimum.

Le procédé selon l'invention comprend au moins deux étapes réactionnelles, une première étape de craquage catalytique et une seconde étape d'oligomérisation des oléfines en C3 et C4, ou des oléfines en C4 et C5, issues du craquage catalytique.

Une troisième étape réactionnelle d'hydrogénéation sélective d'oléfines peut être nécessaire dans certains cas avant l'oligomérisation.

Le procédé selon l'invention permet de réaliser deux types de production correspondant à deux cas de marche distincts:

- Une marche dite "maxi propylène" correspondant à une production maximum en propylène tout en maintenant un rendement minimum en essence, voire même légèrement augmenté par rapport au rendement potentiel de l'unité de craquage catalytique seule ou,

- Une marche dite "maxi essence" correspondant à une production maximale en essence sans production de propylène.

Un des intérêts de l'invention est de pouvoir basculer au cours du temps de l'une à l'autre des  
5 deux marches précédemment définies. Il est également possible d'opérer l'unité dans n'importe quel mode intermédiaire entre les marches "maxi propylène" et "maxi essence".

Ce basculement est très simple à opérer puisqu'il consiste essentiellement à modifier la charge entrante à l'unité d'oligomérisation, sans modification substantielle des conditions opératoires de l'unité de craquage catalytique et de l'unité d'oligomérisation, et bien entendu, sans  
10 modification des catalyseurs utilisés.

En mode "maxi propylène":

- La charge lourde est craquée dans un réacteur de craquage catalytique en lit fluidisé en présence d'un catalyseur de craquage.
- 15 ▪ Une deuxième charge relativement légère est craquée avec le même catalyseur de craquage, séparément ou en mélange avec la charge lourde. Cette deuxième charge comprend des oléfines à au moins 8 atomes de carbone ayant été produites par oligomérisation des oléfines à 4 (ou à 4 et 5) atomes de carbone issues du craquage catalytique. On parle dans la suite de coupe C4 oléfinique ou de coupe C4/C5 oléfinique.
- 20 ▪ Les effluents du craquage des deux charges sont envoyés dans une zone de fractionnement commune, et le catalyseur utilisé pour le craquage des deux charges est régénéré dans une zone de régénération commune.
- La coupe C4 (ou C4/C5) oléfinique issue du craquage catalytique est envoyée dans une unité d'oligomérisation. Une hydrogénéation sélective de la coupe C4 (ou C4/C5) avant  
25 l'unité d'oligomérisation peut être nécessaire ainsi qu'un traitement préalable pour retirer les impuretés telles que les composés azotés et soufrés. Les oligomères formés sont en partie envoyés au craquage catalytique pour produire du propylène car ce sont de bons précurseurs de propylène. Le reste des oligomères non recyclés est mélangé à la coupe essence produite par le craquage catalytique.

En mode "maxi essence":

- La charge lourde est craquée dans le réacteur de craquage catalytique en présence du même catalyseur de craquage qu'en mode maxi propylène. Comme il n'y a pas d'autre charge craquée, une quantité de charge lourde supérieure à celle du mode maxi propylène 5 peut être convertie.
- La coupe C3/C4 issue du craquage catalytique est envoyée dans une unité d'oligomérisation. Une hydrogénéation sélective de la coupe C3/C4 avant l'unité d'oligomérisation peut être nécessaire.
- Les oligomères formés en C<sub>6</sub>+ sont séparés en une coupe essence qui est mélangée à la 10 coupe essence produite par le craquage catalytique, et une coupe plus lourde qui peut être incorporée au pool gazole.

Comme on peut le constater sur les schémas du procédé ( figure 1 pour la marche maxi propylène, figure 2 pour la marche maxi essence), le basculement d'une marche à l'autre est très simple. Par exemple, pour passer de la marche "maxi propylène" à la marche "maxi 15 essence", il suffit d'envoyer à l'unité d'oligomérisation la coupe oléfinique C<sub>3</sub> + C<sub>4</sub> (et non plus seulement la coupe C<sub>4</sub> ou la coupe C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub>), et ne plus recycler au craquage catalytique les oligomères formés.

De manière plus précise, le procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon l'invention fait appel à 20 une unité de craquage catalytique suivie d'une unité d'oligomérisation pouvant fonctionner selon deux marches dite "maxi propylène" ( marche 1), et "maxi essence" ( marche 2) dans lequel,  
- pour la marche "maxi propylène", la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée de la coupe C<sub>4</sub> ou de la coupe C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub> oléfinique issue du craquage catalytique, et les effluents de l'unité d'oligomérisation sont séparés en une coupe d'oligomères en C<sub>8</sub>+ qui est au moins en 25 partie recyclée à l'entrée de l'unité de craquage catalytique, la coupe essence du procédé étant constituée de la coupe essence produite à l'unité de craquage catalytique et de la coupe oligomères issue de l'unité d'oligomérisation qui n'est pas recyclée au craquage catalytique,  
- pour la marche "maxi essence", la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée de la coupe C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> oléfinique issue du craquage catalytique, et les effluents de l'unité d'oligomérisation sont séparés en une coupe d'oligomères en C<sub>6</sub>+ qui est ajoutée à la coupe 30 essence issue du craquage catalytique pour constituer l'essence produite par le procédé,

le propylène étant obtenu dans les deux marches à partir des effluents du FCC après séparation dans une ou plusieurs colonnes à distiller.

Comme exposé dans le paragraphe suivant, l'unité de craquage catalytique peut se décliner selon plusieurs modalités avec un seul réacteur traitant la charge lourde et la charge légère ou deux 5 réacteurs traitant l'un la charge lourde et l'autre la charge légère. De plus chaque réacteur peut fonctionner en écoulement ascendant ou en écoulement descendant.

#### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon l'invention, la charge globale à craquer contient plus de 50 % poids d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C. Généralement la charge est constituée d'un 10 distillat sous vide, ou éventuellement d'un résidu atmosphérique. La charge globale craquée peut contenir jusqu'à 100 % poids d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C pour le mode "maxi essence". Pour le mode "maxi propylène" la charge contient souvent plus de 60 % poids, et le plus souvent plus de 70 %, par exemple entre 70 % et 95 % poids, d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C.

15 La charge secondaire du craquage catalytique nécessaire dans le mode "maxi propylène" contient généralement de 2 % à 40 % poids, le plus souvent de 4% à 30% poids, et de manière préférée de 6% à 25 % poids d'une coupe riche en oléfines constituée essentiellement d'oléfines à 8 atomes de carbone ayant été produites par oligomérisation des oléfines à 4 (ou 4 et 5) atomes de carbone. Cette coupe d'oligomères peut également contenir des quantités non 20 négligeables de paraffines.

La charge secondaire peut aussi comprendre d'autres oligomères formés essentiellement à partir d'oléfines en C2 à C10.

Selon l'invention, le catalyseur de craquage est le même pour le mode "maxi propylène" et "maxi essence". Il s'agit d'un catalyseur constitué d'une zéolithe de type Y ultra stable 25 dispersée dans une matrice d'alumine, de silice, ou de silice alumine, à laquelle on ajoute un additif à base de zéolithe ZSM5, la quantité en cristaux de ZSM5 dans l'inventaire total de l'unité de craquage étant inférieure à 10% poids.

L'invention peut donc se définir comme un procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C, 30 ledit procédé faisant appel à une unité de craquage catalytique suivie d'une unité d'oligomérisation pouvant fonctionner selon deux marches dite "maxi propylène" ( marche 1), et "maxi essence" ( marche 2), procédé dans lequel,

- pour la marche "maxi propylène", la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée de la coupe C4 ou de la coupe C4/C5 oléfinique issue du craquage catalytique, et les effluents de l'unité d'oligomérisation sont séparés en une coupe d'oligomères en C8+ qui est au moins en partie recyclée à l'entrée de l'unité de craquage catalytique, la coupe essence du procédé étant

5 constituée de la coupe essence produite à l'unité de craquage catalytique et de la coupe oligomères issue de l'unité d'oligomérisation qui n'est pas recyclée au craquage catalytique,  
- pour la marche "maxi essence", la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée de la coupe C3/C4 oléfinique issue du craquage catalytique, et les effluents de l'unité d'oligomérisation sont séparés en une coupe d'oligomères en C6+ qui est ajoutée à la coupe  
10 essence issue du craquage catalytique pour constituer l'essence produite par le procédé, le propylène étant obtenu dans les deux marches à partir des effluents du FCC après séparation dans une ou plusieurs colonnes à distiller.

L'unité de craquage catalytique peut comporter un seul réacteur traitant à la fois la charge lourde et la charge légère, ou deux réacteurs distincts traitant l'un la charge lourde, l'autre la charge légère. De plus, chacun des réacteurs peut être à écoulement ascendant ou à écoulement descendant. Le plus souvent, les deux réacteurs auront le même mode d'écoulement.

A) Dans la marche "maxi propylène".

- 1) Lorsque le craquage catalytique est effectué dans un seul réacteur à écoulement ascendant, la température de sortie réacteur ( ROT) est comprise entre 510 et 580°C, préférentiellement comprise entre 540 et 590°C, et le rapport C/O est compris entre 8 et 20.
- 20 2) Lorsque le réacteur est à écoulement descendant, la température de sortie du réacteur (ROT) est comprise entre 550°C et 700°C et le rapport C/O est compris entre 15 et 50.
- 25 3) lorsque le craquage catalytique est effectué dans deux réacteurs FCC distincts à écoulement ascendant, le premier réacteur FCC effectuant le craquage de la charge lourde travaille à une température de sortie réacteur ( ROT1) comprise entre 510°C et 580°C, de préférence comprise entre 530 et 560°C, et un rapport C/O compris entre 5 et 10, et le second réacteur FCC effectuant le craquage des oligomères en C8+ issus de l'unité d'oligomérisation (dite charge légère), travaille à une température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 550°C
- 30 et 650°C, préférentiellement comprise entre 570 et 620°C, avec un rapport C/O compris entre 8 et 25.

4) Lorsque le craquage catalytique est effectué dans deux réacteurs FCC distincts à écoulement descendant, le premier réacteur FCC effectuant le craquage de la charge lourde travaille à une température de sortie réacteur (ROT1) comprise entre 550°C et 700°C avec un rapport C/O compris entre 15 et 50, et le second réacteur FCC effectuent le craquage des 5 oligomères en C8+ issus de l'unité d'oligomérisation (dite charge légère), travaille à une température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 570°C et 700°C, avec un rapport C/O compris entre 15 et 50.

B) Dans la marche "maxi essence",

- 10 1) Lorsque le craquage catalytique est effectué dans un ou deux réacteurs travaillant en écoulement ascendant, la température de sortie (ROT) de chaque réacteur de craquage est comprise entre 500°C et 580°C, préférentiellement comprise entre 520°C et 550°C, et le rapport C/O est compris entre 5 et 10.
- 15 2) Lorsque le craquage catalytique est effectué dans un ou deux réacteurs travaillant en écoulement descendant, la température de sortie (ROT) de chaque réacteur de craquage est comprise entre 530°C et 650°C, et le rapport C/O est compris entre 15 et 25.

Les flux de catalyseur usé issus des deux réacteurs FCC sont séparés des effluents de craquage par tout système de séparation gaz solide connu de l'homme du métier et régénérés 20 dans une zone de régénération commune.

L'effluent du réacteur de craquage catalytique, (ou bien les deux effluents s'il y a deux réacteurs FCC), est envoyé dans une zone de fractionnement pour produire plusieurs coupes dont une coupe essence et une coupe contenant des oléfines :

- 25 ▪ à 4 (ou 4 et 5) atomes de carbone pour le mode "maxi propylène",  
▪ à 3 et 4 atomes de carbone pour le mode "maxi essence".

Cette coupe à 3 et 4 (notée C3/C4), ou 4 (notée C4), ou 4 et 5 (notée C4/C5) atomes de carbone est envoyée à l'oligomérisation. Il est généralement préférable de soumettre cette coupe à une hydrogénéation sélective pour réduire les composés dioléfiniques et/ou acétyléniques éventuellement présents afin d'augmenter la durée de cycle de l'oligomérisation.  
30 L'unité de séparation constituée d'une ou plusieurs colonnes à distiller est ajustée pour permettre l'extraction de la coupe C4 ou C4 /C5) ou de la coupe C3/C4.

En mode "maxi essence", la majeure partie ou la totalité des oligomères produits est ajoutée à la coupe essence obtenue par fractionnement de l'effluent du craquage catalytique. Le rendement en essence, rapporté à la quantité d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C est alors généralement compris entre 35 % et 65 % poids, souvent compris 5 entre 50 % et 60 % poids. Le rendement en propylène, rapporté à la quantité d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C, est alors généralement inférieur à 1 % poids et ce propylène n'est en général pas récupéré spécifiquement.

En mode "maxi propylène", une partie, c'est à dire au moins 30 %, et préférentiellement la 10 totalité des oligomères produits est recyclée au craquage catalytique. Le rendement en essence, rapporté à la quantité d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C est alors généralement compris entre 35 % et 55 % poids, le plus souvent compris entre 40 % et 50 % poids. Le rendement en propylène, rapporté à la quantité d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C, est alors généralement compris entre 4 % et 20 % poids, 15 souvent compris entre 5 % et 15 %, et le plus souvent compris entre 7 % et 12 % poids.

Les conditions particulières des différentes étapes du procédé selon l'invention sont décrites ci-après plus en détail.

#### 1) Craquage catalytique (FCC) :

20 Le catalyseur du réacteur FCC est typiquement mis en œuvre sous forme de poudre fine de diamètre moyen des particules est généralement compris entre 40 et 140 micromètres, et le plus souvent compris entre 50 et 120 micromètres.

Le catalyseur de craquage catalytique contient au moins une zéolithe de type Y dispersée dans une matrice appropriée telle que l'alumine, la silice ou la silice-alumine.

25 Le catalyseur peut comprendre en outre au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme de l'un des types structuraux suivants : MEL (par exemple ZSM-11), MFI (par exemple ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (par exemple SAPO-34), MFS, MWW, ou peut également être l'une des zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, qui présentent également une sélectivité de forme. L'avantage de ces zéolithes présentant une sélectivité de forme est 30 l'obtention d'une meilleure sélectivité propylène / isobutène, c'est à dire un rapport propylène / isobutène plus élevé dans les effluents de craquage.

La proportion de zéolithe présentant une sélectivité de forme par rapport à la quantité totale de zéolithe peut varier en fonction des charges utilisées et de la structure des produits recherchés. Souvent, on utilise de 2 à 60 %, préférentiellement de 3 à 40 %, et en particulier de 3 à 30 % poids de zéolithe (s) présentant une sélectivité de forme.

- 5 La ou les zéolithes peuvent être dispersées dans une matrice à base de silice, d'alumine ou de silice alumine, la proportion de zéolithe (toutes zéolithes confondues) par rapport au poids du catalyseur étant souvent comprise entre 3% et 80% poids, de préférence entre 4% et 50% poids et par exemple entre 5% et 25 % poids. Dans le cas où plusieurs zéolithes sont utilisées, elles peuvent être incorporées dans une seule matrice ou dans plusieurs matrices différentes.
- 10 La teneur en zéolithe présentant une sélectivité de forme dans l'inventaire totale est inférieure à 10% poids.

Le catalyseur utilisé dans le réacteur de craquage catalytique peut être constitué d'une zéolithe de type Y ultra stable dispersée dans une matrice d'alumine, de silice, ou de silice alumine, à laquelle on ajoute un additif à base de zéolithe ZSM5, la quantité en cristaux de ZSM5 dans

- 15 l'inventaire total étant inférieure à 10% poids.

L'unité de séparation des effluents du réacteur de craquage catalytique (FCC) comporte généralement une séparation primaire des effluents du FCC, une section de compression et de fractionnement des gaz ainsi que des distillations pour le fractionnement des différentes coupes liquides.

- 20 Ce type d'unité de fractionnement est bien connu de l'homme du métier. Selon l'objectif visé En "maxi propylène", on sépare la coupe C4, ou la coupeC4/C5, des effluents pour l'envoyer à l'oligomérisation, et si besoin à l'hydrogénéation sélective avant l'oligomérisation.

En marche maxi "essence", on sépare la coupe C3/C4 des effluents pour l'envoyer à l'oligomérisation, et si besoin à l'hydrogénéation sélective avant l'oligomérisation.

- 25 Les coupes oléfiniques issues du craquage catalytique qui sont envoyées à l'oligomérisation peuvent être mélangées à des coupes riches en oléfines importées d'autres unités comme par exemple des coupes C3/C4 ou C4 provenant d'unité de cokéfaction, de vapocraquage, de conversion de méthanol en oléfines, etc.

Pour la coupe C4, on peut extraire l'isobutène, par exemple par éthérification de l'isobutène

- 30 par un alcool, puis par distillation, pour éviter ou limiter la présence d' isobutène dans l'étape d'oligomérisation, ce composé tendant à former des isomères pouvant recraquer en isobutène

au niveau du FCC, ce qui tend à produire une accumulation de ce composé si l'on ne réalise pas une purge suffisante d'isobutène.

On peut également, après extraction de l'isobutène, réaliser une distillation extractive, par exemple avec un solvant qui peut être La N-méthyl pyrrolidone (NMP) ou le Di-méthyl sulfoxyde (DMSO) ou un isomère de ce dernier, de manière à extraire la fraction insaturée des paraffines de la charge qui se retrouvent en mélange avec le solvant. Ceci permet de pouvoir recycler à l'hydrogénéation sélective ou à l'oligomérisation un mélange de butènes (voire butènes/pentènes) ou propylène/butènes débarrassé des paraffines en C4 (voire C4/C5) ou C3/C4.

10 2) Hydrogénéation sélective ( facultative)

La coupe C4 ou la coupe C4/C5 ou la coupe C3/C4 des effluents du FCC contient en quantité faible des diènes (dioléfines) et des acétyléniques qui augmentent le cokage du catalyseur d'oligomérisation et donc diminuent la durée de cycle du réacteur d'oligomérisation. L'hydrogénéation sélective des diènes et acétyléniques en mono-oléfines est donc préférable dans le procédé selon l'invention, sans être néanmoins indispensable.

L'objet principal de cette étape est de transformer les dioléfines (ou diènes) en mono-oléfines. En effet, les mono-oléfines sont la source des oligomères produits dans l'étape 3 d'oligomérisation. Un autre objet de cette étape est d'éliminer les traces d'hydrocarbures acétyléniques présentes dans ces coupes qui sont des composés indésirables pour 20 l'oligomérisation. Les composés acétyléniques sont également transformés en mono-oléfines.

La teneur résiduelle en dioléfines + acétyléniques de l'effluent de l'hydrogénéation sélective est typiquement inférieure à environ 1000 ppm poids, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de façon très préférée inférieure à 20 ppm poids.

Généralement, cette étape d'hydrogénéation sélective est réalisée en utilisant un catalyseur 25 comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le palladium, et le platine, déposé sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine.

La teneur en palladium sur le support peut être typiquement de 0,01 % à 5% poids, de préférence de 0,05% à 1% poids.

La température opératoire de l'hydrogénéation sélective est généralement comprise entre 0 et 30 200°C, la pression typiquement comprise entre 0,1 et 5 MPa, souvent entre 0,5 et 5 MPa, la vitesse spatiale typiquement comprise entre 0,5 et 20 m<sup>3</sup> par heure et par m<sup>3</sup> de catalyseur, préférentiellement entre 0,5 et 5 m<sup>3</sup> par heure et par m<sup>3</sup> de catalyseur, et le rapport molaire

H<sub>2</sub>/(composés acétyléniques + dioléfiniques) généralement compris entre 0,5 et 5 et de préférence entre 1 et 3.

Pour réaliser l'hydrogénéation sélective on fait appel à un ou plusieurs réacteurs en lit fixe, traversé à co-courant descendant par la charge à traiter et de l'hydrogène (ou un gaz contenant 5 une fraction molaire notable d'hydrogène, par exemple d'au moins 50%), ou à courant descendant pour la charge à traiter et à courant ascendant pour l'hydrogène (ou le gaz riche en hydrogène).

Lorsque la coupe C5 est envoyée à l'oligomérisation, il est possible d'hydrogénérer sélectivement cette coupe dans une unité séparée de l'unité d'hydrogénéation des coupes C3 et 10 C4, comme par exemple dans une unité d'hydrogénéation sélective d'essence.

### 3) Oligomérisation

L'objet de cette étape est d'oligomériser les oléfines en C4 ou en C4/C5 (marche "maxi propylène") ou les oléfines en C3/C4 (marche "maxi essence"), pour obtenir un mélange 15 d'hydrocarbures contenant des mono-oléfines avec un nombre d'atomes de carbone majoritairement supérieur ou égal à huit. Typiquement, à partir d'oléfines C4, on obtient des oligomères dont le nombre d'atomes de carbone est en grande partie inférieur ou égal à 30, et pour la plus grande partie compris entre 8 et 20.

L'oligomérisation se distingue de la polymérisation par une addition de molécules en nombre 20 limité, le nombre de molécules s'additionnant étant dans le contexte de l'invention compris entre 2 et 10, bornes comprises, et généralement entre 2 et 5, notamment entre 2 et 4.

Les oligomères peuvent cependant comprendre des traces d'oléfines ayant été oligomérisées avec un nombre de molécules supérieur à 10. Le plus souvent, ces traces représentent moins de 5 % poids par rapport aux oligomères formés.

25 L'oligomérisation peut être réalisée en une ou plusieurs étapes, avec un ou plusieurs réacteurs et un ou plusieurs catalyseurs. La description suivante du catalyseur et des conditions opératoires peut s'appliquer à l'une quelconque des étapes et/ou à l'un quelconque des réacteurs.

-En marche maxi propylène, le catalyseur d'oligomérisation utilisé est préférentiellement un 30 catalyseur à base de silice alumine. La température est comprise entre 100°C et 200°C, et préférentiellement comprise entre 140°C et 160°C. La pression est comprise entre 0,5 et 10 MPa.

-En marche maxi essence, le catalyseur d'oligomérisation utilisé est préférentiellement un catalyseur à base de silice alumine. La température opératoire est comprise entre 100°C et 200°C, et préférentiellement comprise entre 140°C et 160°C. La pression opératoire est comprise entre 2 et 10 MPa ( 1 MPa = 10<sup>6</sup> Pascal).

- 5 L'invention est explicitée plus en détail au moyen de la description des figures 1 et 2.
- La figure 1 représente l'installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention en marche opératoire "maxi propylène".
- La charge de distillat sous vide ou de résidu atmosphérique est introduite par la ligne 1.
- Le réacteur de craquage catalytique (R1) est alimenté par deux lignes séparées 1 et 9.
- 10 Les effluents du réacteur de craquage catalytique (R1) sont évacués par la ligne 2 et sont introduits dans une zone de séparation S1.
- La zone de séparation S1 comprend typiquement un compresseur de gaz et des moyens de distillation/absorption.
- La coupe C3+C4 des effluents du réacteur de craquage catalytique (R1) est envoyée vers la
- 15 zone de séparation S2 par la ligne 4. L'essence correspondant à une coupe C5-220°C est évacuée par la ligne 15, et les autres effluents du FCC sont évacués par la ligne 3.
- La zone de séparation S2 comprend typiquement des moyens de distillation. La coupe C3 contenant majoritairement du propylène est évacuée par la ligne 5. La coupe C4 très oléfinique est envoyée dans le réacteur d'oligomérisation R2 par la ligne 6.
- 20 Les effluents de l'oligomérisation sont extraits par la ligne 7 et introduits dans une zone de séparation S3. La zone de séparation S3 comprend typiquement une distillation des effluents d'oligomérisation pour récupérer les oligomères plus lourds, et la coupe C4 n'ayant pas réagi. La coupe C4 est constituée majoritairement de composés paraffiniques et d'une minorité de composés oléfiniques non transformés. Cette coupe C4 est évacuée par la ligne 8.
- 25 Les oligomères en C8 + sont en partie, et préférentiellement en totalité, introduits dans le réacteur de craquage catalytique R1 par la ligne 9, la ligne 14 correspondant aux oligomères non recyclés dans R1. Dans le cas où les oligomères ne sont pas envoyés en totalité au craquage catalytique, la majeure partie des oligomères restants sont mélangés à l'essence issue du craquage catalytique. Le craquage des oligomères dans R1 permet d'augmenter le
- 30 rendement en propylène de l'installation.

La figure 2 représente l'installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention en marche opératoire "maxi essence".

Le réacteur de craquage catalytique R1 est alimenté par du distillat sous vide ou du résidu atmosphérique par la ligne 1.

- 5 La coupe C3+C4 des effluents du FCC est envoyée vers le réacteur d'oligomérisation R2 par la ligne 10.

La coupe C3+C4 n'ayant pas réagi dans R2 est envoyée vers la zone de séparation S2 par la ligne 12. La coupe C4 séparée de la coupe C3 dans S2 est évacuée par la ligne 13.

Les oligomères formés en C<sub>6</sub>+ ne sont pas recyclés et forment une coupe essence ( ligne 11)

- 10 qui rejoint la coupe essence issue du réacteur de craquage catalytique (ligne 15). L'essence produite par le procédé est donc constituée de la réunion des effluents des lignes 15 et 11.

### EXEMPLES

- On fournit ci dessous 3 exemples pour illustrer la flexibilité améliorée du procédé par rapport  
15 aux procédés selon l'art antérieur.

#### Exemple 1 (selon l'art antérieur)

On traite dans une unité de craquage catalytique de type FCC fonctionnant selon deux modes de marche (maxi essence et maxi propylène), une charge qui est un résidu atmosphérique dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

20

Densité	0,93
Viscosité à 50°C (cSt)	84
Carbone Conradson	4,36
Hydrogène (% poids)	12,3
TBP 10% (°C)	387
TBP 90% (°C)	723

Les caractéristiques du catalyseur sont les suivantes :

- Catalyseur : zéolithe Y dispersée dans une matrice à base de silice alumine
- Diamètre moyen du catalyseur : 70 micromètres
- Masse volumique du grain : 1250 kg/m<sup>3</sup>

25

La pression dans la zone réactionnelle est égale à 0,2 MPa et les conditions opératoires pour les marches "maxi propylène" et "maxi essence" sont les suivantes :

Mode	Maxi propylène	Maxi essence
Température sortie réacteur (°C)	550	528
Rapport C/O (massique)	7,5	7,1

- 5 Les rendements en propylène, coupe C4 et en essence par rapport à la charge selon les marches sont les suivants:

Rendement (% poids de charge fraîche)	Maxi propylène	Maxi essence
Propylène	7,2	4,8
Coupe C4	13,7	9,8
Essence (C5-220°C)	44,1	47,1

Exemple 2 (selon l'invention illustrée par la figure 1)

- 10 On traite le même résidu atmosphérique que dans l'exemple 1, dans le procédé selon l'invention en mode "maxi propylène", dans les conditions opératoires de craquage du résidu atmosphérique de l'exemple 1 "maxi propylène" (C/O=7,5 et 550°C en sortie de réacteur). La coupe C4 de l'effluent du craquage catalytique est séparée dans la zone de séparation S1 puis S2, puis introduite dans le réacteur d'oligomérisation R2 qui fonctionne dans les
- 15 conditions suivantes :

- Pression : 6,0 MPa
- Température : 140-160°C
- Vitesse spatiale : 0,5 à 1 h<sup>-1</sup>

- 20 Le catalyseur d'oligomérisation est de la silice alumine amorphe.

Environ 83% poids des oléfines C4 sont oligomérisées principalement en oléfines C8.

Les oligomères, séparés des oléfines n'ayant pas réagi et des paraffines en C4 dans la zone de séparation S3, sont totalement recyclés dans le réacteur R1 de craquage catalytique.

- Le craquage de ces oligomères permet d'augmenter le rendement en propylène et les
- 25 oligomères non craqués viennent accroître le rendement global en essence.

Les rendements en propylène, coupe C4 et essence dans la marche maxi propylène rapportés à la charge de résidu atmosphérique sont les suivants :

Rendement (% poids de charge fraîche)	Invention selon Fig. 1
Propylène	9,3
Coupe C4	5,9
Essence (C5-220°C)	49,0

On observe donc par rapport à la marche "maxi propylène" selon l'art antérieur une  
5 augmentation de 2 points ( 9,3 – 7,2) sur le propylène et simultanément de 5 points( 49- 44,1)  
sur l'essence.

Exemple 3 (selon l'invention illustrée par la figure 2)

On traite toujours le même résidu atmosphérique dans le procédé selon l'invention en mode  
"maxi essence", dans les conditions opératoires de craquage du résidu atmosphérique de  
10 l'exemple 1 "maxi essence" (C/O=7,1 et 528°C en sortie de réacteur).

La coupe C3 + C4, séparée dans la zone de séparation S1, est introduite dans le réacteur  
d'oligomérisation R2 qui fonctionne dans les conditions suivantes :

- Pression : 6,6 MPa
- Température : 130-160°C
- 15 • Vitesse spatiale : 0,5 -1 h<sup>-1</sup>

Le catalyseur d'oligomérisation utilisé est également de la silice alumine amorphe.

Environ 87% poids des oléfines C3 + C4 sont oligomérisées en oléfines C8, C9 et C12.

Les oligomères, séparés des oléfines n'ayant pas réagi et des paraffines dans la zone de  
20 séparation S3, s'ajoutent à l'essence issue du craquage du résidu atmosphérique et une très  
faible part au pool gazole.

Les rendements en propylène, coupe C4 et essence selon l'invention en marche "maxi  
essence" (illustrée par la figure 2), rapportés à la charge de résidu atmosphérique sont les  
25 suivants :

Rendement (% poids de charge fraîche)	Invention selon Fig. 2
Propylène	0,2
Coupe C4	4,2
Essence (C5-220°C)	55,2

Le rendement en essence est augmenté de 8 points ( 55,2- 47,1) par rapport à la marche maxi essence selon l'art antérieur.

## REVENDICATIONS

1) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C faisant appel à une unité de craquage catalytique suivie d'une unité d'oligomérisation pouvant fonctionner selon deux marches dite "maxi propylène", et "maxi essence" dans lequel,

5 - pour la marche "maxi propylène", la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée de la coupe C4 ou de la coupe C4/C5 oléfinique issue du craquage catalytique, et les effluents de l'unité d'oligomérisation sont séparés en une coupe d'oligomères en C8+ qui est au moins en partie recyclée à l'entrée de l'unité de craquage catalytique, la coupe essence du procédé étant constituée de la coupe essence produite à l'unité de craquage catalytique et de la coupe oligomères issue de l'unité d'oligomérisation qui n'est pas recyclée au craquage catalytique,

10 - pour la marche "maxi essence", la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée de la coupe C3/C4 oléfinique issue du craquage catalytique, et les effluents de l'unité d'oligomérisation sont séparés en une coupe d'oligomères en C6+ qui est ajoutée à la coupe essence issue du craquage catalytique pour constituer l'essence produite par le procédé, le propylène étant obtenu dans les deux marches à partir des effluents du FCC après séparation dans une ou plusieurs colonnes à distiller.

20

2) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1, dans lequel en marche "maxi propylène", lorsque le craquage catalytique est effectué dans un seul réacteur à écoulement ascendant, la température de sortie réacteur ( ROT) est comprise entre 510 et 25 580°C, préférentiellement comprise entre 540 et 590°C, et le rapport C/O est compris entre 8 et 20.

3) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1, dans lequel en marche "maxi propylène", lorsque le craquage catalytique est effectué dans deux réacteurs FCC distincts à écoulement ascendant, le premier réacteur FCC effectuant le craquage de la charge lourde travaille à une température de sortie réacteur ( ROT1) comprise entre 510°C et

580°C, de préférence comprise entre 530 et 560°C, et un rapport C/O compris entre 5 et 10, et le second réacteur FCC effectuant le craquage des oligomères en C8+ issus de l'unité d'oligomérisation (dite charge légère), travaille à une température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 550°C et 650°C, préférentiellement comprise entre 570 et 620°C, avec un rapport C/O compris entre 8 et 25.

4) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1, dans lequel en marche "maxi essence", lorsque le craquage catalytique est effectué dans un ou deux réacteurs travaillant en écoulement ascendant, la température de sortie (ROT) est comprise entre 500°C et 580°C, préférentiellement comprise entre 520°C et 550°C, et le rapport C/O est compris entre 5 et 10.

10 5) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1, dans lequel en marche maxi propylène, lorsque le craquage catalytique est effectué dans un seul réacteur à écoulement descendant, la température de sortie réacteur ( ROT) est comprise entre 550 et 700°C, et le rapport C/O est compris entre 15 et 50.

15 6) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1, dans lequel en marche "maxi propylène", lorsque le craquage catalytique est effectué dans deux réacteurs FCC

20 distincts à écoulement descendant, le premier réacteur FCC effectuant le craquage de la charge lourde travaille à une température de sortie réacteur ( ROT1) comprise entre 550°C et 700°C, et un rapport C/O compris entre 15 et 50, et le second réacteur FCC effectuant le craquage des oligomères en C8+ issus de l'unité d'oligomérisation (dite charge légère), travaille à une température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 570°C et 700°C, avec un rapport C/O compris entre 15 et 50.

25 7) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1, dans lequel en marche "maxi essence", lorsque le craquage catalytique est effectué dans un ou deux réacteurs

travaillant en écoulement descendant, la température de sortie (ROT) est comprise entre 530°C et 650°C, et le rapport C/O est compris entre 15 et 25.

- 8) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1 , dans lequel en marche "maxi propylène", l'unité d'oligomérisation fonctionne à une température comprise entre 100°C et 200°C, préférentiellement comprise entre 140°C et 160°C, et une pression comprise entre 0,5 et 10 MPa.
- 10 9) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon la revendication 1, dans lequel en marche "maxi essence", l'unité d'oligomérisation fonctionne à une température comprise entre 100°C et 200°C, préférentiellement comprise entre 140°C et 160°C, et une pression comprise entre 2 et 10 MPa.
- 15 10) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la coupe C4, ou la coupe C4/C5, ou la coupe C3/C4 est envoyée dans une unité d'hydrogénéation sélective située en amont de l'unité d'oligomérisation, ladite unité d'hydrogénéation sélective fonctionnant à une température comprise entre 0 et 200°C, une pression comprise entre 0,5 et 5 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 5 m<sup>3</sup> par heure et par m<sup>3</sup> de catalyseur, et le rapport molaire H<sub>2</sub>/(composés acétyléniques + dioléfiniques) étant compris entre 1 et 3.
- 20 25 11) Procédé de coproduction d'essence et de propylène à partir d'une charge hydrocarbonée de point d'ébullition initial supérieur à 340°C selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le catalyseur utilisé dans le réacteur de craquage catalytique est constitué d'une zéolithe de type Y ultra stable dispersée dans une matrice d'alumine, de silice, ou de silice alumine, à laquelle on ajoute un additif à base de zéolithe ZSM5, la quantité en cristaux de ZSM5 dans l'inventaire total étant inférieure à 10% poids.

1 / 1

Figure 1

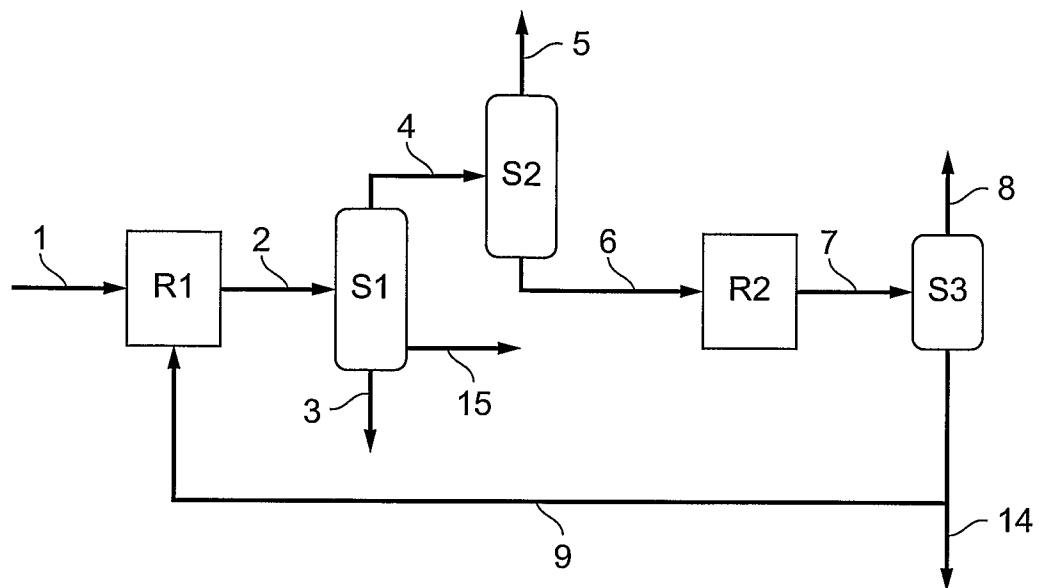
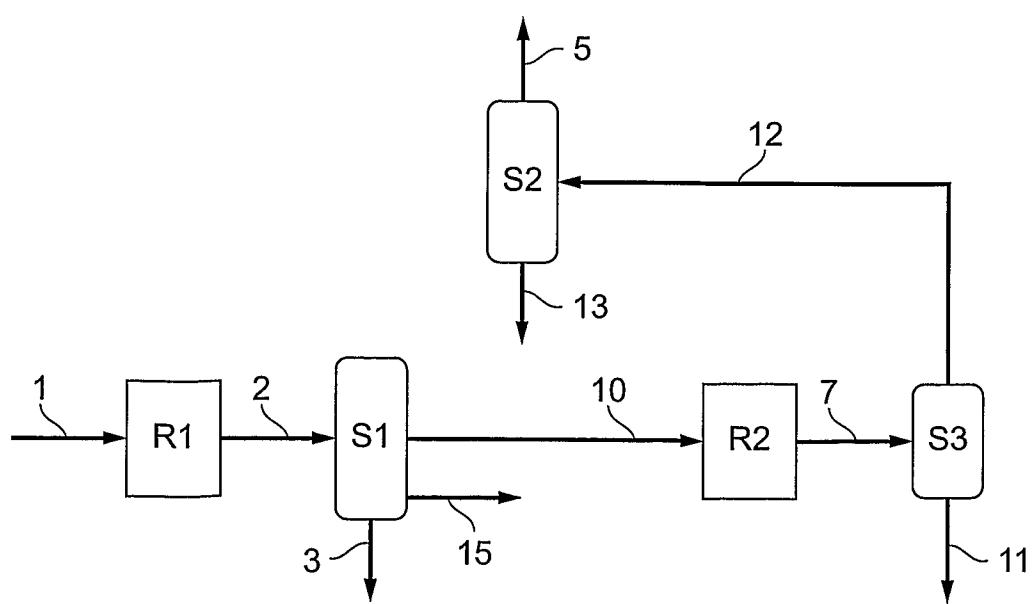


Figure 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2009/000945
---

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C10G63/04	C07C2/12	C07C4/06	C07C11/06	C10G11/18
C10G69/04				

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, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 03/078547 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; DUPLAN JEAN-LUC [FR]; LACOMBE SYLVIE [F] 25 September 2003 (2003-09-25) cited in the application page 1, line 36 – page 4, line 2 figures 3,4 page 6, line 10 – page 10, line 37 page 17, line 1 – line 12 page 19, line 20 – page 24, line 30 page 26 – page 29; examples 1-7; table 1 claims 1-18</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-11

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.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2009

Date of mailing of the international search report

01/12/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patteux, Claudine

## **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2009/000945

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 822 477 A (AVIDAN AMOS A [US] ET AL) 18 April 1989 (1989-04-18) abstract figure 1 column 1, line 10 - column 3, line 34 column 4, line 26 - line 41 column 9, line 13 - line 64 column 12, line 32 - line 45 claims 1-12 ----- WO 93/02025 A (MOBIL OIL CORP [US]) 4 February 1993 (1993-02-04) page 12, line 4 - page 13, line 2 page 13, line 29 - page 14, line 7 claims 1-17 ----- EP 0 426 400 A (MOBIL OIL CORP [US]) 8 May 1991 (1991-05-08) page 7, line 3 - line 18 -----	1-11
Y		1-11
Y		1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/000945

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 03078547	A 25-09-2003	AU 2003244684 A1	CN 1643112 A	FR 2837213 A1	29-09-2003 20-07-2005 22-12-2004 19-09-2003
		JP 2005520885 T	RU 2294916 C2	US 2005121361 A1	14-07-2005 10-03-2007 09-06-2005
US 4822477	A 18-04-1989	NONE			
WO 9302025	A 04-02-1993	NONE			
EP 0426400	A 08-05-1991	AU 638070 B2	AU 6566590 A	CA 2028945 A1	17-06-1993 02-05-1991 01-05-1991
		DE 69018191 D1	DE 69018191 T2	JP 2965344 B2	04-05-1995 27-07-1995 18-10-1999
		JP 3207794 A	US 5043517 A		11-09-1991 27-08-1991

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2009/000945

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE	INV. C10G63/04	C07C2/12	C07C4/06	C07C11/06	C10G11/18
	C10G69/04				

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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>WO 03/078547 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; DUPLAN JEAN-LUC [FR]; LACOMBE SYLVIE [F] 25 septembre 2003 (2003-09-25) cité dans la demande</p> <p>page 1, ligne 36 – page 4, ligne 2</p> <p>figures 3,4</p> <p>page 6, ligne 10 – page 10, ligne 37</p> <p>page 17, ligne 1 – ligne 12</p> <p>page 19, ligne 20 – page 24, ligne 30</p> <p>page 26 – page 29; exemples 1-7; tableau 1</p> <p>revendications 1-18</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-11

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

24 novembre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/12/2009

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

Patteux, Claudine

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/FR2009/000945

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 822 477 A (AVIDAN AMOS A [US] ET AL) 18 avril 1989 (1989-04-18) abrégé figure 1 colonne 1, ligne 10 – colonne 3, ligne 34 colonne 4, ligne 26 – ligne 41 colonne 9, ligne 13 – ligne 64 colonne 12, ligne 32 – ligne 45 revendications 1-12 -----	1-11
Y	WO 93/02025 A (MOBIL OIL CORP [US]) 4 février 1993 (1993-02-04) page 12, ligne 4 – page 13, ligne 2 page 13, ligne 29 – page 14, ligne 7 revendications 1-17 -----	1-11
Y	EP 0 426 400 A (MOBIL OIL CORP [US]) 8 mai 1991 (1991-05-08) page 7, ligne 3 – ligne 18 -----	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/FR2009/000945

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03078547	A 25-09-2003	AU 2003244684 A1 CN 1643112 A EP 1487943 A2 FR 2837213 A1 JP 2005520885 T RU 2294916 C2 US 2005121361 A1	29-09-2003 20-07-2005 22-12-2004 19-09-2003 14-07-2005 10-03-2007 09-06-2005
US 4822477	A 18-04-1989	AUCUN	
WO 9302025	A 04-02-1993	AUCUN	
EP 0426400	A 08-05-1991	AU 638070 B2 AU 6566590 A CA 2028945 A1 DE 69018191 D1 DE 69018191 T2 JP 2965344 B2 JP 3207794 A US 5043517 A	17-06-1993 02-05-1991 01-05-1991 04-05-1995 27-07-1995 18-10-1999 11-09-1991 27-08-1991