

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2014/013153 A1

(43) Date de la publication internationale
23 janvier 2014 (23.01.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C10G 53/02 (2006.01) C10G 35/06 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051417
- (22) Date de dépôt international :
18 juin 2013 (18.06.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1202029 17 juillet 2012 (17.07.2012) FR
- (71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-malmaison (FR).
- (72) Inventeurs : TOUZALIN, Olivier; 0014 Crs D'herbouville, Appart 48b, F-69004 Lyon (FR). LEFLAIVE, Philibert; 0011 All Francois Couperin, F-69780 Mions (FR). ASTERIS, Diamantis; 48 Avenue Du Marechal Foch, F-78400 Chatou (FR). LARGETEAU, Delphine; 5519 Feagan Street, HOUSTON, Texas, US 77007 (US). NOCCA, Jean-Luc; 1714 Cottage Landing, Houston, US TX 77077 (US).

- (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, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A LIGHT PETROL WITH A LOW SULPHUR CONTENT

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE ESSENCE LEGERE BASSE TENEUR EN SOUFRE

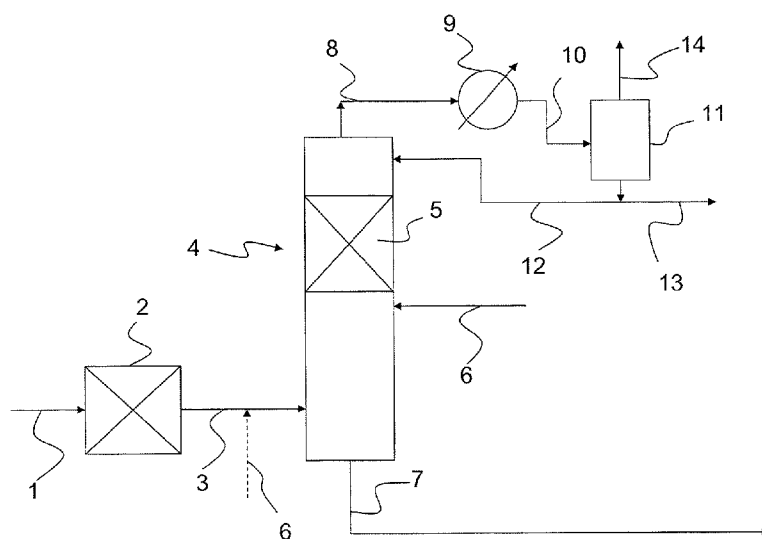


Fig. 1

(57) Abstract : The present invention relates to a process for treating petrol comprising diolefins, olefins and sulphur compounds including mercaptans. The method comprises the following steps: a) a step of demercaptanization by adding at least one part of the mercaptans to the olefins by bringing the petrol into contact with at least one first catalyst; b) a step of processing the petrol resulting from step a) with hydrogen in a distillation column comprising at least one reaction zone including at least one second catalyst. The operating conditions and the second catalyst of step b) are selected so that in said distillation column there is simultaneously a separation of the petrol resulting from step a) into a fraction of light petrol and a fraction of heavy petrol and a reaction of thioetherification and selective hydrogenation of diolefins from a fraction of the petrol resulting from step a) following contact with the second catalyst.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/013153 A1

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans. Le procédé comprend les étapes suivantes : a) on effectue une étape de démercaptisation par addition d'au moins une partie des mercaptans sur les oléfines par mise en contact de l'essence avec au moins un premier catalyseur; b) on effectue une étape de traitement de l'essence issue de l'étape a) avec de l'hydrogène dans une colonne de distillation comprenant au moins une zone réactionnelle incluant au moins un second catalyseur. Les conditions opératoires et le second catalyseur de l'étape b) sont choisis de sorte que dans ladite colonne de distillation on réalise simultanément une séparation de l'essence issue de l'étape a) en une fraction d'essence légère et une fraction d'essence lourde et une réaction de thioéthérisation et d'hydrogénation sélective de dioléfines d'une fraction de l'essence issue de l'étape a) par mise en contact avec le second catalyseur.

PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE ESSENCE LEGERE BASSE TENEUR EN SOUFRE

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans en vue de fournir une fraction légère de cette essence à très basse teneur en soufre tout en préservant l'indice d'octane.

Etat de la technique

La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue faiblement leur concentration en oléfines mais de façon importante leur concentration en aromatiques (surtout le benzène) et en soufre. Les essences de craquage catalytique, qui peuvent représenter 30 à 50 % du pool essence, présentent des teneurs en oléfines et en soufre élevées. Le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90%, à l'essence de craquage catalytique (FCC, « Fluid Catalytic Cracking » ou craquage catalytique en lit fluidisé). La désulfuration (l'hydrodésulfuration) des essences et principalement des essences de FCC est donc d'une importance évidente pour l'atteinte des spécifications.

Le prétraitement par hydrotraitement (hydrodésulfuration) des charges envoyées au craquage catalytique conduit à des essences de FCC contenant typiquement moins de 100 ppm de soufre. Ces unités d'hydrotraitement opèrent cependant dans des conditions sévères de température et de pression, ce qui suppose une consommation importante d'hydrogène et un investissement élevé. De plus, la totalité de la charge doit être désulfurée, ce qui entraîne le traitement de volumes de charge très importants.

Il est donc nécessaire, afin de répondre aux spécifications en soufre, de post-traiter par hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) les essences de craquage catalytique. Lorsque ce post-traitement est réalisé dans des conditions classiques connues de l'homme du métier il est possible de réduire encore la teneur en soufre de l'essence. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane de la coupe, en raison de la saturation d'oléfines au cours de l'hydrotraitement.

Le brevet US 4 131 537 enseigne l'intérêt de fractionner l'essence en plusieurs coupes, de préférence trois, en fonction de leur point d'ébullition, et de les désulfurer dans des

conditions qui peuvent être différentes et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB et/ou du groupe VIII. Il est indiqué dans ce brevet que le plus grand bénéfice est obtenu lorsqu'on fractionne l'essence en trois coupes, et lorsque la coupe présentant des points d'ébullition intermédiaires est traitée dans des conditions douces.

Dans le brevet français FR 2 785 908, il est enseigné l'intérêt de fractionner l'essence en une fraction légère et une fraction lourde puis d'effectuer un hydrotraitement spécifique de l'essence légère sur un catalyseur à base de nickel, et un hydrotraitement de l'essence lourde sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb.

Le brevet américain US 6,440,299 décrit un procédé d'élimination des mercaptans d'une charge hydrocarbures à l'aide d'une colonne de distillation catalytique. Le lit catalytique de la colonne est situé au dessus de l'alimentation afin de ne traiter que la fraction légère de la charge. Le catalyseur utilisé est un catalyseur supporté à base de sulfure de nickel sur lequel l'élimination des mercaptans se fait par une réaction de thioéthérification par addition sur les dioléfines. Comme illustré dans l'exemple de ce brevet, le procédé permet difficilement d'obtenir simultanément des très basses teneurs en soufre sur la fraction légère de l'essence traitée. En effet, lorsque la quantité de dioléfines dans la charge est faible et/ou que la quantité de mercaptans est importante, la cinétique de conversion des mercaptans sur le catalyseur est défavorisée. Pour maintenir une conversion élevée, il faut soit augmenter la température, soit limiter les trafics internes à la colonne. Opérer à température plus élevée à iso-point de coupe de l'essence légère ne peut se faire qu'en augmentant la pression dans la colonne cependant cette augmentation est limitée par le design de la colonne. Limiter les trafics internes (en baissant par exemple le taux de reflux interne) présente l'inconvénient de dégrader le pouvoir séparateur de la colonne, ce qui favoriserait la récupération des mercaptans légers non convertis dans la fraction légère.

On connaît également le brevet US 5,807,477 qui divulgue un procédé de traitement d'une essence de craquage catalytique qui met en œuvre une première étape de thioéthérification dans laquelle les mercaptans sont mis à réagir avec les dioléfines de la charge en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de métal du groupe VIII. L'essence ayant subi cette première étape est ensuite envoyée dans une colonne de distillation comprenant une section

catalytique d'hydrogénation contenant un autre catalyseur à base d'oxyde de métal du groupe VIII. La colonne catalytique est configurée de manière à fonctionner comme un dépentaniseur. Ainsi les composés ayant un nombre de carbones supérieur ou égal à 6 et incluant les thioéthers formés au cours de la première étape sont extraits en fond de la colonne tandis que les composés ayant un nombre de carbones inférieur ou égal à 5 sont distillés vers la tête de la colonne et mis en contact avec le catalyseur d'hydrogénation où se réalise une hydrogénation sélective des dioléfines n'ayant pas réagi au cours de la première étape.

Cependant le procédé décrit plus haut permet difficilement d'obtenir une fraction légère de l'essence qui réponde aux futures spécifications en soufre, c'est à dire dont la limite supérieure en soufre total dans l'essence est de 50 ppm poids, voire 30 ou 10 ppm poids dans certains pays.

Comme indiqué dans l'exemple du brevet US 5,807,477, la première étape du procédé ne convertit pas ou peu les mercaptans légers. En effet, l'élimination des mercaptans se fait par addition sur les dioléfines de la charge. Or il est précisé dans le brevet qu'un tel catalyseur à base d'oxyde de métal du groupe VIII catalyse aussi l'hydrogénation sélective des dioléfines. Les deux réactions sont donc concurrentes sur les dioléfines et il en résulte une conversion limitée en thioétherification. Une fois injectés dans la colonne (deuxième étape), les mercaptans légers, tout particulièrement ceux qui sont plus légers que le point de coupe de la colonne, vont se retrouver favorablement dans la phase vapeur dans la zone de rectification et seront alors difficilement convertis sur le lit catalytique. L'essence légère produite en tête de la colonne catalytique contient donc une fraction importante des mercaptans légers présents dans la charge initiale.

De même, on constate dans l'exemple mentionné dans le brevet que l' H_2S n'est pas du tout converti dans cette première étape, ce qui signifie que si de l' H_2S est présent dans la charge de départ, celui-ci va se retrouver inéluctablement dans la colonne catalytique située en aval. Or, il est connu de l'homme de l'art que les catalyseurs d'hydrogénation à base de métal du groupe VIII catalysent également les réactions d'addition de l' H_2S sur les dioléfines et/ou sur les oléfines, ce qui peut induire la formation de mercaptans additionnels proches de la tête de la colonne, qui se retrouvent majoritairement dans la fraction légère de l'essence. L' H_2S et les mercaptans sont de plus connus pour être des inhibiteurs de ce type de catalyseurs, notamment lorsque le métal du groupe VIII est le palladium.

L'invention telle que présentée dans le brevet US 5,807,477 permet donc difficilement d'appauvrir jusqu'à de très basses teneurs en soufre la fraction légère de l'essence, ce qui nécessite généralement de mettre en œuvre un post traitement de cette fraction afin de satisfaire aux spécifications.

Un but de l'invention est donc de proposer un procédé de production d'une essence légère à très basse teneur en soufre, c'est à dire ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids et de préférence inférieure à 30 ppm ou 10 ppm poids, tout en limitant la perte d'indice d'octane, qui soit également relativement simple et qui nécessite un investissement le plus faible possible.

Résumé de l'invention

A cette fin, il est proposé un procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) on effectue une étape de démercaptisation par addition d'au moins une partie des mercaptans sur les oléfines par mise en contact de l'essence avec au moins un premier catalyseur, à une température comprise entre 50 et 250 °C, à une pression comprise entre 0,4 et 5 MPa et une vitesse spatiale liquide (LHSV) entre 0,5 et 10 h⁻¹, le premier catalyseur étant sous forme sulfure et comprend un premier support, au moins un métal sélectionné dans le groupe VIII et au moins un métal sélectionné dans le groupe VIb du tableau périodique des éléments, le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné parmi le groupe VIII par rapport au poids total de catalyseur, est compris entre 1 et 30% et le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné dans le groupe VIb, est compris entre 1 et 30% par rapport au poids total de catalyseur ;

b) on effectue une étape de traitement de l'essence issue de l'étape a) avec de l'hydrogène dans une colonne de distillation comprenant au moins une zone réactionnelle comportant au moins un second catalyseur comprenant un second support et au moins un métal du groupe VIII, les conditions de l'étape b) étant choisies de sorte que dans ladite colonne de distillation on réalise simultanément les opérations suivantes:

I) une distillation de manière à séparer l'essence issue de l'étape a) en une fraction d'essence légère appauvrie en composés soufrés et en une fraction d'essence lourde ayant une température d'ébullition supérieure à celle de l'essence légère et comprenant la majorité des composés soufrés, la fraction d'essence légère étant évacuée en un point situé au dessus de la zone réactionnelle et la fraction d'essence lourde étant évacuée en un point en dessous de la zone réactionnelle;

II) la mise en contact d'une fraction de l'essence issue de l'étape a) avec le second catalyseur de manière à réaliser les réactions suivantes:

- (i) une thioétherification par addition d'une partie des mercaptans avec une partie des dioléfines pour former des thioéthers,
- (ii) une hydrogénation sélective d'une partie des dioléfines en oléfines, et éventuellement
- (iii) une isomérisation des oléfines.

Le procédé selon l'invention met en œuvre une première étape a) dans laquelle les composés soufrés du type mercaptan (R-SH) sont transformés en composés soufrés plus lourds par réaction avec les oléfines présentes dans l'essence à traiter. Les réactions de démercaptisation selon l'invention se caractérisent par une réaction des mercaptans sur les oléfines:

- soit par addition directe sur la double liaison pour produire des sulfures au point d'ébullition plus élevé,
- soit par une voie hydrogénolysante: l'hydrogène présent dans le réacteur va produire de l' H_2S par contact avec un mercaptan qui va s'ajouter directement sur la double liaison d'une oléfine pour former un mercaptan plus lourd, c'est à dire au point d'ébullition plus élevé. Cette voie est toutefois minoritaire dans les conditions préférées de la réaction.

Cette première étape d'alourdissement des mercaptans atteint de très hautes conversions (>90% et très souvent >95%) car les réactions de démercaptisation s'effectuent sélectivement sur les oléfines qui sont généralement présentes à des teneurs très élevées. Les mercaptans les plus légers sont les plus réactifs dans cette première étape a).

De même, en cas de présence d' H_2S dans la charge, celui-ci est converti en mercaptan (qui lui même pourra être converti) par addition sur les oléfines grâce au catalyseur aux

conditions sélectionnées. L'élimination de l' H_2S dès cette première étape est avantageuse dans la mesure où elle permet de prévenir l'inhibition du catalyseur de la colonne catalytique de la deuxième étape (l' H_2S étant inhibiteur du catalyseur utilisé) et d'éviter l'entraînement de l' H_2S en tête avec la fraction légère. La conversion de l' H_2S en amont de la colonne de distillation en mercaptans lourds ou en sulfures qui sortiront dans la fraction lourde de la colonne de distillation catalytique assure une très basse teneur en soufre sur la fraction légère. Ainsi l' H_2S présent jusqu'à une teneur de l'ordre de 10 ppm poids dans la charge peut être converti à 100%.

Les réactions de démercaptisation et d'élimination de l' H_2S s'effectuent préférentiellement sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), au moins un métal du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. Le métal du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. Le métal du groupe VIb est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

Avant mise en contact avec la charge à traiter, le catalyseur subit une étape de sulfuration. Le catalyseur réalise les réactions de démercaptisation souhaitées uniquement sous sa forme sulfure. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d' H_2S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS_2 et le Ni_3S_2 .

Le procédé selon l'invention comprend une seconde étape b) de traitement de l'essence produite à l'étape a) dans une colonne distillation munie d'une section réactionnelle.

La colonne de distillation est configurée pour travailler dans des conditions opératoires qui permettent simultanément :

- de transformer les mercaptans légers qui n'auraient pas réagi lors de l'étape a) par thioéthérification avec les dioléfines de manière à ce que les thioéthers formés au cours de la seconde étape soient également entraînés dans la fraction d'essence lourde. Le catalyseur mis en œuvre dans la colonne de distillation réalise également une hydrogénation sélective des dioléfines et permet éventuellement d'isomériser les oléfines dont la double liaison est en position externe en position interne.

- de séparer l'essence prétraitée à l'étape a) en au moins deux fractions, à savoir une fraction d'essence dite "légère" appauvrie en composés soufrés et qui contient la majeure partie des oléfines et une fraction d'essence dite "lourde" qui comprend la majorité des composés soufrés, en particulier les thioéthers formés lors de l'étape a) et b).

La réaction d'hydrogénation sélective des dioléfines en oléfines est toute spécialement importante lorsque la coupe légère de l'essence est utilisée comme charge d'une unité d'éthérification (type TAME par exemple) car ces composés hautement insaturés forment facilement des gommages dans ce type de procédés. Lorsque cette coupe légère est envoyée directement au pool essence, il est également avantageux d'hydrogéner les dioléfines car ces dernières ont tendance à produire des gommages lorsque de l'oxygène rentre dans les bacs de stockage. De plus, cette seconde étape permet aussi d'alourdir les mercaptans résiduels qui n'auraient pas été transformés au cours de l'étape a), par réaction des mercaptans résiduels avec les dioléfines. Enfin, suivant le métal du groupe VIII sélectionné pour un des catalyseurs supportés de la colonne, de manière préférée le palladium, l'invention peut proposer une isomérisation des oléfines de la position externe vers la position interne. Cette isomérisation est avantageuse car elle permet de maintenir l'indice d'octane de la coupe voire de l'améliorer malgré l'hydrogénation des oléfines qui peut avoir lieu dans chacune des étapes.

Un avantage du procédé selon l'invention tient au fait que l'étape a) ne génère pas de sulfure d'hydrogène (H_2S) mais permet au contraire de convertir l' H_2S éventuellement présent dans la charge à traiter. En effet, la présence d' H_2S en entrée de la colonne catalytique pourrait, comme indiqué précédemment, induire la formation de mercaptans additionnel sur la zone catalytique de la colonne qui pourraient alors sortir dans la fraction légère. L'absence d' H_2S qui est un inhibiteur des catalyseurs mis en œuvre dans la présente invention permet aussi d'améliorer l'efficacité du catalyseur de la colonne catalytique.

Un autre avantage du procédé est que la conversion importante des mercaptans lors de l'étape a) induit une augmentation importante du rapport molaire entre mercaptans et dioléfines en entrée de colonne. L'efficacité de la thioétherification des mercaptans résiduels dans l'étape b) est alors améliorée car le ratio mercaptans/dioléfines est favorable.

Un autre avantage de l'enchaînement des étapes a) et b) est lié à la présence d'une synergie de ces deux étapes pour la conversion des mercaptans en raison d'une réactivité différenciée des mercaptans en fonction de leur longueur de chaîne dans les deux étapes. En effet, les mercaptans les plus légers (méthanethiol, éthanethiol notamment) sont les plus réactifs dans l'étape a). A l'inverse, les mercaptans les plus lourds qui sont susceptibles d'être entraînés dans la coupe légère (e.g. 1- et 2-propanethiol), c'est à dire ceux dont le point d'ébullition est proche du point de coupe de la colonne, sont les moins réactifs dans l'étape a) alors qu'ils sont plus facilement convertis dans la colonne catalytique puisque favorablement présents dans la phase liquide au niveau de la zone catalytique. La synergie des deux réactions permet donc l'obtention d'une coupe légère de l'essence à une très basse teneur en soufre quelque soit la nature des mercaptans présents initialement dans la charge.

Un autre avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de désulfurer la fraction légère de l'essence issue de la colonne de distillation car la majeure partie des composés soufrés ont été transformés en composés de poids moléculaire plus élevée lors des étapes a) et b) de sorte qu'ils sont entraînés dans la fraction d'essence lourde.

Les réactions d'hydrogénation catalytique ne sont pas requises dans l'étape a), l'hydrogène s'il est ajouté sert essentiellement à maintenir un état de surface hydrogénant du catalyseur afin d'assurer un haut rendement sur les réactions de démercaptisation. Le procédé selon l'invention n'est donc pas pénalisé par les basses pressions. Un autre avantage du procédé est donc que les deux étapes peuvent être réalisées à la même pression (à la perte de charge près) car l'étape a) ne requière que peu d'hydrogène dissous, voire pas du tout et l'étape b) est généralement réalisée à des pressions relativement faibles (moins de 1,5 MPa) afin de minimiser la consommation des utilités tout en assurant une température nécessaire à la réaction de thioéthérification. Cette étape b) nécessite également une relativement faible quantité d'hydrogène d'appoint afin de n'hydrogéner sélectivement que les dioléfinés.

Description détaillée de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de production d'une fraction légère d'une essence présentant une faible teneur en soufre à partir d'une essence, préférentiellement issue d'une unité de craquage catalytique, de cokage ou de viscoréduction.

Selon l'invention l'essence subit d'abord une étape a) de transformation des composés soufrés, essentiellement des mercaptans les plus légers de l'essence, sur les oléfines afin d'augmenter leur poids moléculaire. Le procédé comprend en outre une seconde étape b) qui consiste à faire passer toute ou partie de l'essence issue de l'étape a) dans une colonne de distillation comprenant une zone réactionnelle catalytique. A l'étape b) où s'effectue un fractionnement de l'essence en au moins deux fractions (une fraction légère et une fraction lourde), on traite la fraction légère dans des conditions et sur un catalyseur qui permettent (i) de former des thioéthers par addition d'une partie des mercaptans qui n'ont pas réagi à l'étape a) avec une partie des dioléfines pour former des composés soufrés de point d'ébullition plus élevé qui se trouvent par la suite dans l'essence lourde, (ii) d'hydrogéner sélectivement au moins une partie des dioléfines en oléfines et éventuellement (iii) d'isomériser les oléfines à double liaison externe en double interne.

Cet enchaînement permet d'obtenir in fine une fraction légère dont la teneur en soufre a été abaissée sans diminution importante de la teneur en oléfines et ce même pour des taux de conversion élevés, et ceci sans qu'il ne soit nécessaire de traiter cette essence légère au moyen d'une section d'hydrodésulfuration ou d'avoir recours à des procédés permettant de restaurer l'indice d'octane de l'essence.

Le procédé selon l'invention permet ainsi de fournir une fraction d'essence légère dont la teneur totale en soufre est inférieure à 50 ppm poids, de préférence inférieure à 30 ppm, voire inférieure à 10 ppm poids.

Dans le cadre de la présente demande, l'expression "colonne catalytique" désigne un appareillage dans lequel la réaction catalytique et la séparation des produits a lieu au moins simultanément. L'appareillage employé peut comprendre une colonne de distillation équipée d'une section catalytique, dans laquelle la réaction catalytique et la distillation ont lieu simultanément au point de coupe spécifiquement choisi. Il peut également s'agir d'une colonne de distillation en association avec au moins un réacteur disposé à l'intérieur de

ladite colonne et sur une paroi de celle-ci. Le réacteur interne peut être opéré comme un réacteur en phase vapeur ou comme un réacteur en phase liquide avec une circulation liquide/vapeur à co-courant ou contre courant.

La mise en œuvre d'une colonne de distillation catalytique a comme avantages, par rapport à l'implémentation d'un système comprenant un réacteur et une colonne de distillation, la diminution du nombre d'éléments unitaires d'où un coût en investissement plus réduit. L'utilisation d'une colonne catalytique permet un contrôle de la réaction tout en favorisant un échange de la chaleur dégagée; la chaleur de réaction peut être absorbée par la chaleur de vaporisation du mélange.

L'essence à traiter

Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence contenant du soufre, de préférence une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique, dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à environ 250°C, de préférence depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone (C2 ou C3) jusqu'à environ 220°C, de manière plus préférée depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone jusqu'à environ 220°C. Le procédé selon l'invention peut aussi traiter des charges ayant des points finaux inférieurs à ceux mentionnés précédemment, tel que par exemple une coupe C5-180°C.

La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée par le FCC, de la présence ou non d'un prétraitement de la charge du FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.

Par ailleurs les essences issues d'unités de craquage catalytique (FCC) contiennent, en moyenne, entre 0,5% et 5% poids de dioléfines, entre 20% et 50% poids d'oléfines, entre 10 ppm et 0,5% poids de soufre dont généralement moins de 300 ppm de mercaptans. Les mercaptans se concentrent généralement dans les fractions légères de l'essence et plus précisément dans la fraction dont la température d'ébullition est inférieure à 120°C.

Il est à noter que les composés soufrés présents dans l'essence peuvent également comprendre des composés soufrés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes, les alkylthiophènes ou des benzothiophènes.

L'étape a) d'alourdissement des mercaptans avec les oléfines

Cette étape consiste à transformer les composés soufrés légers de la famille des mercaptans, c'est-à-dire les composés qui à l'issue de l'étape b) de distillation se trouveraient dans l'essence légère, en composés soufrés plus lourds qui seront entraînés dans l'essence lourde lors de l'étape b) de distillation.

Au cours de cette étape a) il se déroule une réaction de démercaptisation qui voit l'addition des mercaptans sur les oléfines de la charge en présence d'un catalyseur.

Typiquement les mercaptans qui peuvent réagir au cours de l'étape a) sont les suivants (liste non exhaustive): méthyl mercaptan, le mercaptan éthylique, n-propyl mercaptan, l'iso-propyl mercaptan, l'iso-butylmercaptan, le tert-butyl mercaptan, le n-butylmercaptan, le sec-butyl mercaptan, l'iso-amyle mercaptan, le n-amyle mercaptan, l' α -methylbutyl mercaptan, l' α -éthylpropyle mercaptan, le n-hexyle mercaptan, le 2-mercapto-hexane .

La réaction de démercaptisation s'effectue préférentiellement sur un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996), au moins un métal du groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. Le métal du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et en particulier le nickel. Le métal du groupe VIb est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée le molybdène.

Le support du catalyseur est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine pure. De manière préférée, on utilise un support présentant un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,4 et 1,4 cm³/g et préférentiellement compris entre 0,5 et 1,3 cm³/g. La

surface spécifique du support est de préférence comprise entre 70 m²/g et 350 m²/g. Selon une variante préférée, le support est une alumine gamma cubique ou de l'alumine delta.

Le catalyseur mis en œuvre à l'étape a) comprend généralement:

- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIb comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur,
- une teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIII comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur,
- un taux de sulfuration des métaux constituant ledit catalyseur au moins égal à 60%,
- un rapport molaire entre le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIb compris entre 0,6 et 3 mol/mol,
- un support constitué d'alumine gamma ou delta de surface comprise entre 70 m²/g et 350 m²/g

En particulier, il a été trouvé que les performances sont améliorées lorsque le catalyseur présente les caractéristiques suivantes :

- la teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIb est comprise entre 4 et 20% poids par rapport au poids total de catalyseur, de préférence entre 6 et 18% poids;
- la teneur en poids d'oxyde du métal du groupe VIII est comprise entre 3 et 15% poids et de préférence comprise entre 4% poids et 12% poids par rapport au poids total de catalyseur;
- le rapport molaire entre le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIb est compris entre 0,6 et 3 mol/mol et de manière préférée, entre 1 et 2,5 mol/mol,
- un support constitué d'alumine gamma de surface spécifique comprise entre 180 m²/g et 270 m²/g

Un mode de réalisation préféré de l'invention correspond à la mise en œuvre d'un catalyseur contenant une teneur en poids d'oxyde de nickel (sous forme NiO) comprise entre 4 et 12%, une teneur en poids d'oxyde de molybdène (sous forme MoO₃) comprise entre 6% et 18% et un rapport molaire nickel/molybdène compris entre 1 et 2,5, les métaux étant déposés sur un support constitué uniquement d'alumine et le taux de sulfuration des métaux constituant le catalyseur étant supérieur à 80%.

Le catalyseur selon l'invention peut être préparé au moyen de toute technique connue de l'homme du métier, et notamment par imprégnation des métaux des groupes VIII et VIb sur le support sélectionné.

Après introduction des métaux des groupes VIII et VIb, et éventuellement une mise en forme du catalyseur, celui-ci subit un traitement d'activation. Ce traitement a généralement pour but de transformer les précurseurs moléculaires des métaux en phase oxyde. Il s'agit dans ce cas d'un traitement oxydant mais un simple séchage du catalyseur peut également être effectué. Dans le cas d'un traitement oxydant, également appelé calcination, celui-ci est généralement mis en œuvre sous air ou sous oxygène dilué, et la température de traitement est généralement comprise entre 200°C et 550°C, de préférence entre 300°C et 500°C.

Après calcination, les métaux déposés sur le support se trouvent sous forme d'oxyde. Dans le cas du nickel et du molybdène, les métaux se trouvent principalement sous forme de MoO₃ et de NiO. Avant mise en contact avec la charge à traiter, les catalyseurs subissent une étape de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d'H₂S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS₂ et le Ni₃S₂. La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant de l'H₂S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H₂S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMDS) sont des précurseurs d'H₂S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. La température est ajustée afin que l'H₂S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur de démercaptisation à des températures comprises entre 200 et 600°C et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

Dans l'étape a) d'addition des mercaptans sur les oléfines, la charge à traiter est mise en contact avec le catalyseur sous forme sulfure. Les réactions de démercaptisation selon l'invention se caractérisent par une élimination des mercaptans sur les oléfines:

- soit par addition directe sur la double liaison pour produire des sulfures au point d'ébullition plus élevé
- soit par une voie hydrogénolysante: l'hydrogène (s'il est présent) dans le réacteur va produire de l'H₂S par contact avec un mercaptan qui va s'ajouter directement sur la double liaison d'une oléfine pour former un

mercaptan plus lourd, c'est à dire au point d'ébullition plus élevé. Cette voie est toutefois minoritaire dans les conditions préférées de la réaction.

De même, en cas de présence d' H_2S dans la charge, celui-ci est converti en mercaptan (qui lui même pourra être converti) par addition sur les oléfines grâce au catalyseur aux conditions sélectionnées. Cet H_2S peut provenir du gaz de recycle ou de l'hydrogène d'appoint qui contiendrait quelques impuretés. Cet H_2S peut aussi parfois se trouver solubilisé dans la charge liquide.

Cette étape peut être réalisée sans ajout d'hydrogène dans le réacteur, mais de manière préférée celui-ci est injecté avec la charge de manière à maintenir un état de surface hydrogénant du catalyseur propre aux hautes conversions en démercaptisation. Typiquement, l'étape a) fonctionne avec un rapport H_2/HC compris entre 0 et 25 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge, de manière préférée entre 0 et 10 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge, de manière très préférée entre 0 et 5 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge, et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 2 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge.

La totalité de la charge est généralement injectée à l'entrée du réacteur. Toutefois, il peut être avantageux, dans certains cas d'injecter une fraction ou la totalité de la charge entre deux lits catalytiques consécutifs placés dans le réacteur. Ce mode de réalisation permet notamment de continuer à opérer le réacteur si l'entrée du réacteur se trouve bouchée par dépôts de polymères, de particules, ou de gommes présentes dans la charge.

L'essence à traiter est mise en contact avec le catalyseur à une température comprise entre 50°C et 250°C , et de préférence entre 80°C et 220°C , et de manière encore plus préférée entre 90°C et 200°C , avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre $0,5 \text{ h}^{-1}$ et 10 h^{-1} , l'unité de la vitesse spatiale liquide étant le litre de charge par litre de catalyseur et par heure (l/l.h). La pression est comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa et de préférence entre 0,6 et 2 MPa et de manière encore plus préférée entre 0,6 et 1 MPa.

A l'issue de l'étape a) l'essence traitée dans les conditions énoncées ci-dessus, présente une teneur en mercaptans réduite. Généralement, l'essence produite contient moins de 50 ppm poids de mercaptans, et de préférence moins de 10 ppm poids. Les composés soufrés légers dont la température d'ébullition est inférieure à celle du thiophène (84°C) sont

généralement convertis à plus de 80%, voire même à plus de 90%. Les oléfines ne sont pas ou alors très peu hydrogénées, ce qui permet de maintenir un bon indice d'octane en sortie de l'étape a). Le taux d'hydrogénation des oléfines est en règle générale inférieur à 2%.

L'étape b) de traitement de l'essence issue de l'étape a)

La seconde étape du procédé selon l'invention fait intervenir une colonne de distillation incorporant une section réactionnelle catalytique. Dans ladite colonne on réalise une distillation de l'essence issue de l'étape a) en au moins deux coupes, à savoir :

- une coupe dite "légère" qui contient une essence adoucie en soufre, dont la gamme des points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ le point initial de la charge en entrée de la colonne catalytique jusqu'à un point final généralement compris entre 60°C et 100°C et
- une coupe dite "lourde" dont la gamme des points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ le point final de la coupe essence légère jusqu'à environ le point final de la charge de la colonne catalytique et qui renferme la majorité des composés soufrés lourds, c'est-à-dire des composés soufrés dont la température d'ébullition est supérieure au point de coupe choisi pour le fonctionnement de la colonne.

La colonne de distillation catalytique comprend une section réactionnelle comportant un lit catalytique destinée à réaliser au moins une réaction de thioéthérification des mercaptans qui n'auraient pas réagi avec les oléfines au cours de l'étape a), une hydrogénation sélective des dioléfines de l'essence, et éventuellement une isomérisation des oléfines. A cet effet, la section réactionnelle est agencée dans la colonne de distillation de telle manière que l'essence "légère" qui distille vers le haut de la colonne est mise en contact avec le lit catalytique.

La réaction de thioéthérification de l'étape b) consiste à faire réagir les mercaptans résiduels avec les dioléfines contenus dans l'essence issue de l'étape a) pour former des thioéthers dont le point d'ébullition est supérieur à celui des mercaptans résiduels de sorte qu'ils sont entraînés dans la coupe "lourde" en fond de la colonne catalytique.

Le fonctionnement de la colonne catalytique implique la présence simultanée de deux phases dans la zone réactionnelle, à savoir une phase liquide et une phase vapeur qui comprend la majeure partie de l'hydrogène et des hydrocarbures légers.

Comme dans toute distillation, il existe un gradient de température dans le système de sorte que l'extrémité inférieure de la colonne comprend les composés dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'extrémité supérieure de la colonne. La distillation permet de séparer les composés présents dans la charge par différence de température d'ébullition.

La chaleur de réaction éventuellement générée dans la colonne catalytique est évacuée par vaporisation du mélange sur le plateau de distillation concerné. Par conséquent, le profil thermique de la colonne est très stable et les réactions catalytiques qui se font sur le lit présent en tête de colonne ne perturbent pas son opération. De même, cette stabilité du profil thermique permet d'avoir des cinétiques réactionnelles stables puisqu'elles sont isothermes sur chaque étage de séparation.

De manière préférée, le catalyseur utilisé dans la section réactionnelle est en outre capable d'hydrogéner sélectivement, grâce à un apport d'hydrogène, les dioléfines de la coupe "légère" en oléfines correspondants. Eventuellement, le catalyseur de la section réactionnelle permet en outre d'isomériser les oléfines dont la double liaison est en position externe en un isomère dont la double liaison est en position interne.

Selon l'invention, le catalyseur mis en œuvre dans la section réactionnelle comprend au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support poreux et peut se trouver à l'origine sous forme d'extrudés de petit diamètre ou de sphères. Le catalyseur présente une forme de structure adaptée pour la distillation catalytique afin d'agir à la fois comme un agent catalytique pour réaliser les réactions mais aussi comme un agent de transfert de matière afin d'avoir des étages de séparation disponibles le long du lit.

Selon un mode de réalisation préféré, le métal peut être choisi parmi le nickel et le palladium. Si le métal est du palladium il est de préférence l'unique métal actif dans le catalyseur. Lorsque le métal est le nickel, la teneur en poids du métal du groupe VIII par rapport au poids total de catalyseur, exprimé en oxyde, est généralement comprise entre 10 et 60%.

Lorsque le métal est le palladium, la teneur en poids du métal du groupe VIII par rapport au poids total de catalyseur (% Pd métal), est généralement comprise entre 0,1 et 2%.

Le support poreux du catalyseur de l'étape b) peut être sélectionné parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, ou un mélange de ces oxydes. On utilise, de manière préférée, de l'alumine et de manière encore plus préférée, de l'alumine pure.

Un catalyseur qui convient particulièrement bien pour réaliser l'addition des mercaptans résiduels sur les dioléfinés et une hydrogénation sélective des dioléfinés comprend 40 à 60% poids de nickel, déposé sur un support alumine.

La réaction catalytique fait intervenir de l'hydrogène qui est mélangé avec l'essence légère qui distille vers la tête de la colonne et le mélange est mis en contact du catalyseur tel que défini. Dans la section réactionnelle, le rapport molaire hydrogène/dioléfinés est généralement compris entre 1 et 10 mol/mol. Il est cependant préférable d'opérer en présence d'un faible excès d'hydrogène par rapport aux dioléfinés afin d'éviter une hydrogénation trop importantes des oléfinés et assurer un bon indice d'octane.

La pression opératoire de la colonne de distillation catalytique est généralement comprise entre 0,4 et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 2 MPa et de manière préférée entre 0,6 et 1 MPa. La température régnant dans la zone réactionnelle est généralement comprise entre 50 et 150°C, de préférence entre 80 et 130°C.

Il est à noter que cette pression peut être sensiblement la même (à la perte de charge près) que celle régnant dans le réacteur de l'étape a). L'hydrogène nécessaire dans l'étape b) est relativement faible car il sert essentiellement à maintenir le catalyseur dans un état hydrogénant et à hydrogéner uniquement les dioléfinés en oléfinés. Le contrôle de pression de la colonne peut imposer celle-ci à l'ensemble des deux étapes. Ainsi, un recyclage de l'hydrogène récupéré dans le ballon de tête de la colonne peut éventuellement être mis en œuvre. L'hydrogène de recyclage peut être injecté par exemple directement dans la colonne de distillation catalytique 5 de l'étape b) ou peut être injecté avec l'hydrogène d'appoint de la colonne de distillation ou du réacteur 2 et également peut être injecté directement dans le réacteur de l'étape a).

Selon un mode de réalisation particulier, la colonne de distillation est configurée pour fonctionner comme un dépentaniseur.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la colonne de distillation est configurée pour fonctionner comme un déhexaniseur.

Dans le cadre de l'invention, il est également possible de mettre en œuvre plus d'un lit catalytique dans la zone réactionnelle, par exemple deux lits catalytiques distincts, séparés l'un de l'autre par un espace.

Brève description des figures

Ces aspects ainsi que d'autres aspects de l'invention seront clarifiés dans la description détaillée de modes de réalisation particuliers de l'invention, référence étant faite aux dessins des figures, dans lesquelles :

- la figure 1 montre un premier schéma du procédé selon l'invention;
- la figure 2 montre un second schéma du procédé selon l'invention.

Les figures ne sont pas dessinées à l'échelle. Généralement, les éléments semblables sont dénotés par des références identiques dans les figures.

La figure 1 montre un premier schéma du procédé selon l'invention pour le traitement d'une charge essence comprenant notamment des oléfines, des dioléfines et des composés soufrés du type mercaptans et de la famille des thiophéniques en vue de fournir une fraction légère de l'essence ayant une teneur en soufre total inférieure à 30 ppm (poids), de préférence inférieure à 20 ppm (poids), voire inférieure à 10 ppm (poids).

Selon le procédé, la charge essence à traiter est envoyée éventuellement avec un appoint d'hydrogène dans un réacteur de démercaptisation 2 grâce à une ligne d'alimentation 1.

Le réacteur 2 comprend une section catalytique pourvue d'un lit catalytique spécifiquement choisi afin de réaliser l'addition sélective des mercaptans sur les oléfines en vue d'augmenter leur poids moléculaire. .

Le réacteur est de préférence un réacteur à lit catalytique fixe qui opère dans un système triphasique ou diphasique et dont une des phases (le catalyseur) est solide.

Le catalyseur de démercaptisation selon l'invention comprend un support, au moins un métal sélectionné dans le groupe VIII et au moins un métal sélectionné dans le groupe VIb du tableau périodique des éléments. Le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné parmi le groupe VIII par rapport au poids total de catalyseur, est généralement compris entre 1 et 30%. Le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné dans le groupe VIb, est compris entre 1 et 30 % par rapport au poids total de catalyseur.

De préférence le métal du groupe VIII est sélectionné parmi le nickel et le cobalt et le métal du groupe VIb est sélectionné parmi le molybdène et le tungstène.

Les réactions de démercaptisation sont généralement conduites à une température comprise entre 50 et 250°C, à une pression comprise entre 0,4 et 5 MPa et une VVH comprise entre 0,5 h⁻¹ et 10 h⁻¹.

Toute ou une partie de la charge traitée dans le réacteur 2 d'alourdissement des mercaptans est ensuite envoyée via la conduite 3 dans une colonne de distillation 4 comprenant une zone réactionnelle 5 équipée d'un lit catalytique, l'ensemble étant également désigné par le terme "colonne catalytique". Bien que la figure 1 montre une zone réactionnelle 5 ayant un seul lit catalytique, il est tout à fait possible de mettre en œuvre plus d'un lit catalytique, les lits étant disposés successivement dans la colonne.

La colonne catalytique 4 est configurée et opérée de manière à fractionner la charge d'essence traitée dans le réacteur 2 en deux coupes (ou fractions), à savoir une coupe lourde et une coupe légère. Par ailleurs le lit catalytique est disposé dans la partie supérieure de ladite colonne de manière à ce que la coupe légère rencontre le lit catalytique lors du fractionnement. Dans le cadre de l'invention, on utilise la partie supérieure de la colonne qui inclut la zone réactionnelle 5 pour réaliser non seulement une réaction d'alourdissement des mercaptans légers qui n'ont pas réagi dans le réacteur 2, mais aussi une hydrogénation sélective des dioléfines présentes dans la coupe légère voire même une isomérisation des oléfines. A cette fin, la coupe légère est mise en contact en présence d'hydrogène avec au moins un catalyseur de la zone réactionnelle 5 qui comprend un support et au moins un métal du groupe VIII du tableau périodique des éléments.

Comme montré sur la figure 1, l'hydrogène est directement envoyé dans la colonne catalytique 5 via une conduite 6 dont le point d'injection est située en amont de la zone réactionnelle. Il est à noter cependant que l'hydrogène peut être mélangé directement à

l'effluent en sortie du réacteur 2 au niveau de la conduite 3, avant que l'effluent ne soit transféré dans la colonne catalytique, comme signalé en pointillé sur la figure 1.

En référence à la figure 1, la coupe légère contenant une essence adoucie en soufre, l'hydrogène n'ayant pas réagi et éventuellement un peu d'hydrogène sulfuré est soutirée par la conduite 8. La coupe est ensuite partiellement condensée afin de séparer les composés non condensables par passage à travers un échangeur de chaleur 9 avant d'être envoyée dans un séparateur 11. Ce dernier permet de récupérer, via la ligne 14, une fraction gazeuse contenant essentiellement de l'hydrogène et une essence traitée dont une partie est envoyée grâce à la ligne 13 vers le pool essence et l'autre partie est recyclée par la conduite 12 dans la colonne catalytique 4 pour assurer un reflux dans celle-ci. L'hydrogène récupéré dans les gaz de tête peut être recyclé à l'aide d'un compresseur. Ce recycle peut être envoyé vers l'hydrogène d'appoint de la colonne ou l'hydrogène d'appoint du réacteur. De façon préférée, la coupe légère est soutirée quelques plateaux en dessous de la tête de la colonne de distillation catalytique 5.

La figure 2 illustre un second mode de réalisation qui diffère de celui représenté à la figure 1 par la présence supplémentaire d'un soutirage latéral intermédiaire 15 qui permet par exemple de récupérer spécifiquement une coupe essence contenant une bonne partie des composés thiophéniques qui pourra servir de charge dans une unité de traitement secondaire de type hydrodésulfuration. Ce soutirage peut s'effectuer en dessous de la zone catalytique comme le montre le figure 2 ou bien en un point intermédiaire au milieu du lit catalytique.

Il est également souligné que la coupe lourde qui est soutirée en fond de la colonne catalytique par la ligne 7 peut être traitée dans une unité d'hydrodésulfuration en vue de transformer les composés soufrés en H_2S et ensuite combinée à l'essence légère extraite en tête de la colonne catalytique.

Exemple

Dans un réacteur lit fixe à écoulement descendant sont chargées 50 cc d'un catalyseur NiMo 8/8 sur support aluminaté de nickel sous forme de sphères de 2-4 mm. Celui-ci est sulfuré dans un premier temps par injection pendant 4h à $VVH = 2h^{-1}$, à 350°C et 2,5 MPa d'une

charge d'heptane contenant 4% de DMDS sous un débit d'hydrogène à 500 NL/L. A ces conditions, le DMDS se décompose en H₂S et permet la sulfuration du catalyseur.

La charge utilisée pour l'essai est une essence de FCC dont le point d'ébullition initial PI = 2°C et le point final d'ébullition PF = 208°C.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- P = 1,0 MPa
- T = 100°C
- VVH= 3h⁻¹
- H₂/HC = 2 NL/L

Une analyse par spéciation des composés soufrés nous donne:

Composés	Charge (ppm)	Effluent (ppm)
H ₂ S	5	< 0,1
RSH C1-C6	213	8
THIOPHENIQUES	336	365
THIOPHANES	11	18
BENZOTHIOPHENIQUES	333	322
SULFURES ET RSH C6+	50	268
Total	943	981

La répartition des mercaptans par nombre de carbone est la suivante:

Composés	Charge (ppm)	Effluent (ppm)
Somme: C1SH-C3SH ppm	211	7
Somme RSH ppm	213	8

On constate que l'on atteint dans ces conditions une conversion de 96,7% sur les mercaptans allant du C1 au C3. Ces mercaptans sont les composés soufrés les plus susceptibles de se retrouver dans la fraction légère de l'essence après distillation, ce qui conduirait à plus de 25 ppm de mercaptans dans la fraction légère

L'analyse par chromatographie de la charge et de l'effluent donne les résultats suivants pour les familles d'hydrocarbures:

Composés	Charge (%)	Effluent (%)
Parrafines	29,0	28,9
Oléfines	50,0	49,8
Naphtènes	8,8	8,9
Aromatiques	12,2	12,2
Dioléfines en C5	0,31	0,26

On constate que les oléfines n'ont quasiment pas été hydrogénées entre l'entrée et la sortie du réacteur 2. L'indice d'octane n'a donc pas été dégradé.

De plus, la méthode chromatographique utilisée permet d'identifier les dioléfines en C5, qui sortent parmi la famille des oléfines, et qui nous donnent une idée de l'hydrogénation de ces composés hautement insaturés les plus susceptibles de se trouver dans la coupe de tête. Ces dioléfines sont: l'isoprène, le 1,3-cispentadiène et le 1,3-transpentadiène. Leur conversion est de 17% dans le réacteur.

On envoie ensuite l'effluent du réacteur dans une colonne catalytique de 5 cm de diamètre et 12 m de hauteur. Cette colonne est chargée à la partie supérieure avec 3 m d'un catalyseur qui contient 0,3% poids de Pd sur support à base d'alumine.

Les conditions opératoires sont les suivants :

- Pression de tête : 0,9 MPa
- Température moyenne du lit catalytique: 130 °C
- Rendement produit de tête : 25% poids
- Débit H₂/ débit charge : 2 N litres/litres

Les résultats suivants sont obtenus dans la fraction légère récupérée en partie haute de la colonne catalytique :

- Teneur en RSH total : 1 ppm poids
- Teneur en S total : 8 ppm poids
- Teneur en dioléfines : 100 ppm poids

Cette 2^{ème} étape permet de finaliser la conversion des mercaptans par addition sur les dioléfines et permet de récupérer moins de 10 ppm poids de soufre dans la fraction légère récupérée en soutirage latéral au dessus de la zone catalytique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - a) on effectue une étape de démercaptisation par addition d'au moins une partie des mercaptans sur les oléfines par mise en contact de l'essence avec au moins un premier catalyseur, à une température comprise entre 50 et 250 °C, à une pression comprise entre 0,4 et 5 MPa, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 0,5 et 10 h⁻¹, le premier catalyseur étant sous forme sulfure et comprend un premier support, au moins un métal sélectionné dans le groupe VIII et au moins un métal sélectionné dans le groupe VIb du tableau périodique des éléments, le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné parmi le groupe VIII par rapport au poids total de catalyseur, est compris entre 1 et 30% et le % poids, exprimé en équivalent oxyde du métal sélectionné dans le groupe VIb, est compris entre 1 et 30 % par rapport au poids total de catalyseur ;
 - b) on effectue une étape de traitement de l'essence issue de l'étape a) avec de l'hydrogène dans une colonne de distillation comprenant au moins une zone réactionnelle incluant au moins un second catalyseur comprenant un second support et au moins un métal du groupe VIII, les conditions de l'étape b) étant choisies de sorte que dans ladite colonne de distillation on réalise simultanément les opérations suivantes:
 - I) une distillation de manière à séparer l'essence issue de l'étape a) en une fraction d'essence légère appauvrie en composés soufrés et en une fraction d'essence lourde ayant une température d'ébullition supérieure à celle de l'essence légère et comprenant la majorité des composés soufrés, la fraction d'essence légère étant évacuée en un point situé au dessus de la zone réactionnelle et la fraction d'essence lourde étant évacuée en un point en dessous de la zone réactionnelle;
 - II) la mise en contact d'une fraction de l'essence issue de l'étape a) avec le second catalyseur de manière à réaliser les réactions suivantes:
 - (i) une thioétherification par addition d'une partie des mercaptans avec une partie des dioléfines pour former des thioéthers
 - (ii) une hydrogénation sélective d'une partie des dioléfines en oléfines,

et éventuellement

(iii) une isomérisation des oléfines.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape b) est effectuée à une pression comprise entre 0,4 et 5 MPa, de préférence entre 0,6 et 2 MPa, et à une température comprise entre 50 et 150 °C, de préférence entre 80 et 130 °C dans la zone réactionnelle.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, dans lequel le premier catalyseur comprend du nickel et du molybdène, avec un % poids de nickel par rapport au poids total de catalyseur, exprimé en oxyde, compris entre 1 et 30%, de préférence entre 4 et 12 % et un % poids de molybdène par rapport au poids total de catalyseur, exprimé en oxyde, compris entre 1 et 30%, de préférence entre 6 et 18%.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le second catalyseur comprend du nickel avec un % poids de nickel par rapport au poids total de catalyseur, exprimé en oxyde, compris entre 10 et 60%.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le second catalyseur comprend du palladium avec un % poids de palladium métal par rapport au poids total de catalyseur compris entre 0,1 et 2%.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le rapport H₂/HC à l'étape a) est compris entre 0 et 25 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge et de manière préférée entre 0,5 et 2 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'essence est une essence de craquage catalytique ou toute essence craquée contenant des oléfines, des dioléfines et des mercaptans, pure ou en mélange avec des essences de distillation directe.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la colonne de distillation est configurée pour fonctionner comme dépentaniseur ou déhexaniseur.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on effectue un soutirage latéral d'une coupe essence intermédiaire.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression mise en œuvre dans la colonne de distillation de l'étape b) est égale à la pression mise en œuvre dans le réacteur de l'étape a) à la perte de charge du circuit hydraulique près.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on effectue sur l'essence légère une étape de condensation et de séparation afin de récupérer de l'hydrogène non consommé.
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel l'hydrogène non consommé est recyclé à l'étape a) ou b).
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel à l'étape a) on réalise de façon concomitante une addition de l' H_2S présent dans l'essence à traiter sur les oléfines.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fraction d'essence lourde issue de l'étape b) est traitée dans une unité d'hydrodésulfuration.

1/2

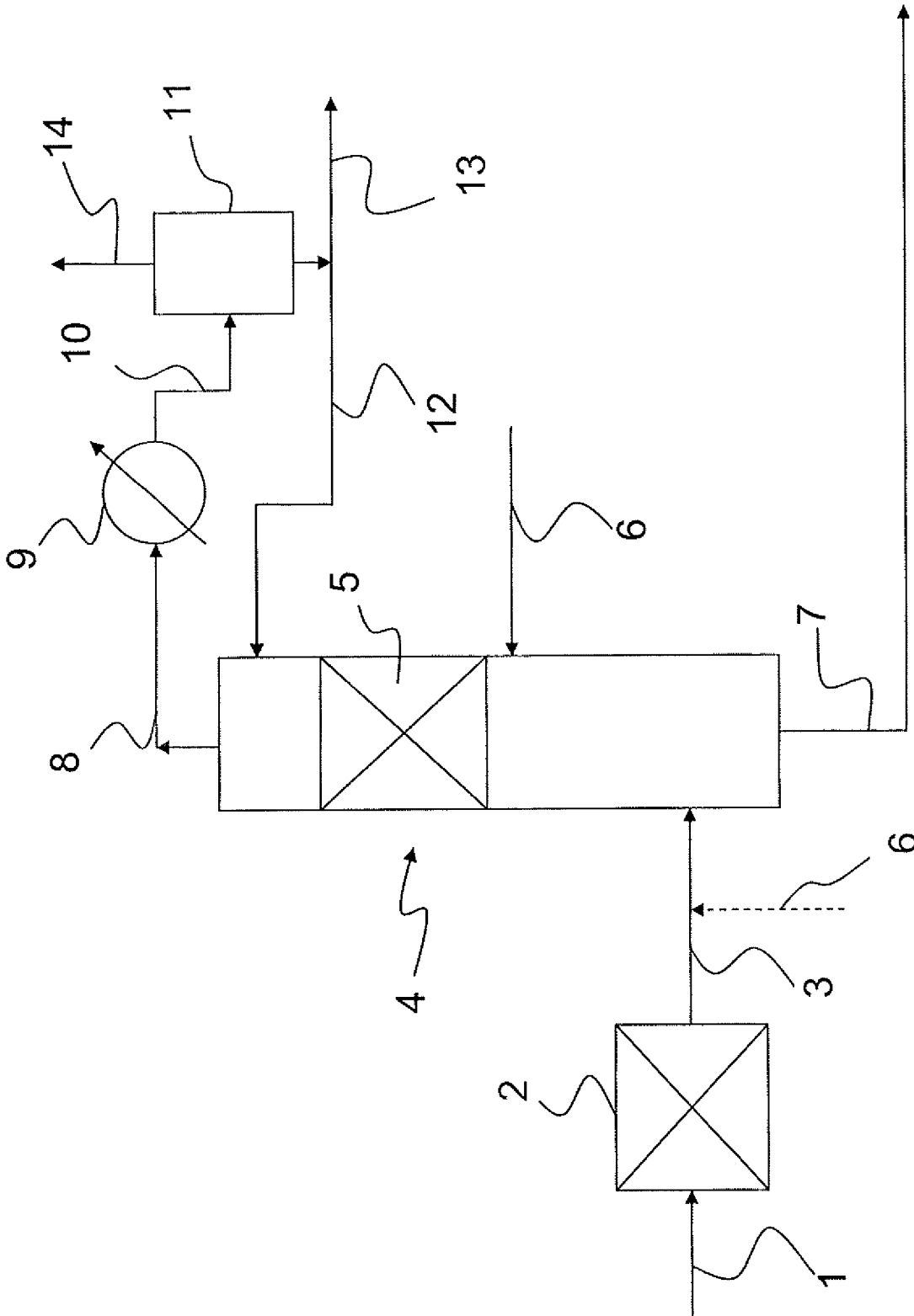


Fig. 1

2/2

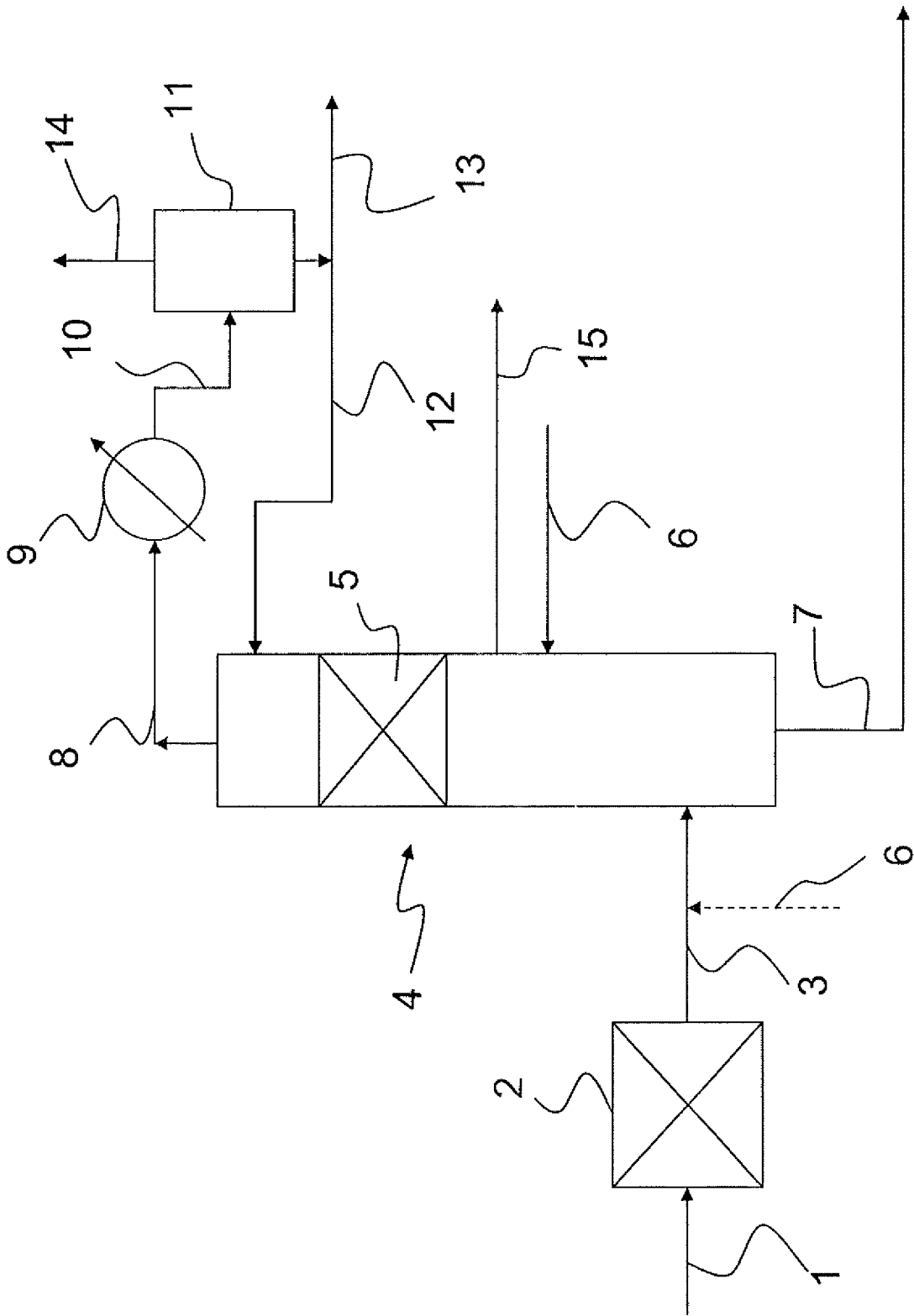


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G53/02 C10G35/06
ADD.
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

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	WO 97/08272 A1 (CHEMICAL RES & LICENSIN [US]) 6 March 1997 (1997-03-06)	1-14
Y	voir revendications 1-13 et tableaux I-V; voir page 9, lignes 11-20.	1-14
X	US 2004/040889 A1 (GROTEN WILLIBRORD A [US]) 4 March 2004 (2004-03-04)	1-14
Y	voir tableaux I-III et revendications 1-12	1-14
X	US 6 830 678 B2 (DIDILLON BLAISE [FR] ET AL) 14 December 2004 (2004-12-14)	1-14
Y	voir revendications 1-35 et exemples 1-2 de même que la colonne 8, lignes 1-7	1-14
X	EP 1 800 749 A2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 June 2007 (2007-06-27)	1-14
Y	voir revendications 1-29 et tableaux 1-9	1-14
	-/--	

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 10 December 2013	Date of mailing of the international search report 17/12/2013
---	--

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 Rumbo, Angel
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051417

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 597 476 A (HEARN DENNIS [US] ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28)	1-14
Y	voir col.4, lignes 44-50 et col. 5, lignes 16-40; voir col. 5, ligne 63-col. 6, ligne 43; voir exemple et revendications 1-13 -----	1-14
X	US 6 444 118 B1 (PODREBARAC GARY G [US] ET AL) 3 September 2002 (2002-09-03)	1-14
Y	voir colonne 5, ligne 12-col. 6, ligne 60) tableaux I-III et tableaux des colonnes 7,8, tableaux 1,2; exemple et revendications 1-18 -----	1-14
X	US 6 676 830 B1 (VICHAILAK MONTRI [US] ET AL) 13 January 2004 (2004-01-13)	1-14
Y	voir colonne 4, ligne 62- colonne 6, ligne 20; revendications 1-10, figures 1-2. -----	1-14
X	US 2012/048776 A1 (PODREBARAC GARY G [US] ET AL) 1 March 2012 (2012-03-01)	1-14
Y	voir voir 0035, 0042,0070,0072,0073,0074,0075,0076, exemples 1-4, tableau à la colonne de gauche de la page 11; revendications 1-28. -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051417

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9708272	A1	06-03-1997	
		AU 6491296 A	19-03-1997
		CN 1193991 A	23-09-1998
		DE 69621141 D1	13-06-2002
		DE 69621141 T2	12-12-2002
		EP 0854901 A1	29-07-1998
		ES 2176474 T3	01-12-2002
		JP 3691072 B2	31-08-2005
		JP 2001519834 A	23-10-2001
		KR 100403895 B1	20-03-2004
		RU 2149172 C1	20-05-2000
		US 5597476 A	28-01-1997
		WO 9708272 A1	06-03-1997
US 2004040889	A1	04-03-2004	
		US 2003230517 A1	18-12-2003
		US 2004040889 A1	04-03-2004
US 6830678	B2	14-12-2004	
		BR 0101207 A	30-10-2001
		CA 2342131 A1	29-09-2001
		CN 1319644 A	31-10-2001
		DE 60119206 T2	26-10-2006
		EP 1138749 A1	04-10-2001
		ES 2262613 T3	01-12-2006
		FR 2807061 A1	05-10-2001
		JP 4798324 B2	19-10-2011
		JP 2001279263 A	10-10-2001
		US 2001050244 A1	13-12-2001
EP 1800749	A2	27-06-2007	
		BR PI0605369 A	16-10-2007
		CN 101205483 A	25-06-2008
		EP 1800749 A2	27-06-2007
		FR 2895415 A1	29-06-2007
		JP 2007182567 A	19-07-2007
		KR 20070066980 A	27-06-2007
		US 2007187297 A1	16-08-2007
US 5597476	A	28-01-1997	
		AU 6491296 A	19-03-1997
		CN 1193991 A	23-09-1998
		DE 69621141 D1	13-06-2002
		DE 69621141 T2	12-12-2002
		EP 0854901 A1	29-07-1998
		ES 2176474 T3	01-12-2002
		JP 3691072 B2	31-08-2005
		JP 2001519834 A	23-10-2001
		KR 100403895 B1	20-03-2004
		RU 2149172 C1	20-05-2000
		US 5597476 A	28-01-1997
		WO 9708272 A1	06-03-1997
US 6444118	B1	03-09-2002	
		CN 1802423 A	12-07-2006
		MX PA03007172 A	04-12-2003
		US 6444118 B1	03-09-2002
		WO 02066580 A1	29-08-2002
US 6676830	B1	13-01-2004	
		AU 2002320539 A1	01-04-2003
		CN 1555407 A	15-12-2004
		US 6676830 B1	13-01-2004
		WO 03025095 A2	27-03-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051417

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012048776 A1	01-03-2012	CA 2808620 A1	01-03-2012
		CN 102382679 A	21-03-2012
		EP 2609175 A2	03-07-2013
		US 2012048776 A1	01-03-2012
		WO 2012027007 A2	01-03-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051417

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G53/02 C10G35/06 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) C10G		
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	WO 97/08272 A1 (CHEMICAL RES & LICENSIN [US]) 6 mars 1997 (1997-03-06)	1-14
Y	voir revendications 1-13 et tableaux I-V; voir page 9, lignes 11-20.	1-14
X	US 2004/040889 A1 (GROTEN WILLIBRORD A [US]) 4 mars 2004 (2004-03-04)	1-14
Y	voir tableaux I-III et revendications 1-12	1-14
X	US 6 830 678 B2 (DIDILLON BLAISE [FR] ET AL) 14 décembre 2004 (2004-12-14)	1-14
Y	voir revendications 1-35 et exemples 1-2 de même que la colonne 8, lignes 1-7	1-14
X	EP 1 800 749 A2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 juin 2007 (2007-06-27)	1-14
Y	voir revendications 1-29 et tableaux 1-9	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 décembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/12/2013
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 Rumbo, Angel

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	US 5 597 476 A (HEARN DENNIS [US] ET AL) 28 janvier 1997 (1997-01-28)	1-14
Y	voir col.4, lignes 44-50 et col. 5, lignes 16-40; voir col. 5, ligne 63-col. 6, ligne 43; voir exemple et revendications 1-13	1-14

X	US 6 444 118 B1 (PODREBARAC GARY G [US] ET AL) 3 septembre 2002 (2002-09-03)	1-14
Y	voir colonne 5, ligne 12-col. 6, ligne 60) tableaux I-III et tableaux des colonnes 7,8, tableaux 1,2; exemple et revendications 1-18	1-14

X	US 6 676 830 B1 (VICHAILAK MONTRI [US] ET AL) 13 janvier 2004 (2004-01-13)	1-14
Y	voir colonne 4, ligne 62- colonne 6, ligne 20; revendications 1-10, figures 1-2.	1-14

X	US 2012/048776 A1 (PODREBARAC GARY G [US] ET AL) 1 mars 2012 (2012-03-01)	1-14
Y	voir voir 0035, 0042,0070,0072,0073,0074,0075,0076, exemples 1-4, tableau à la colonne de gauche de la page 11; revendications 1-28.	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051417

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9708272	A1	06-03-1997	AU 6491296 A	19-03-1997
			CN 1193991 A	23-09-1998
			DE 69621141 D1	13-06-2002
			DE 69621141 T2	12-12-2002
			EP 0854901 A1	29-07-1998
			ES 2176474 T3	01-12-2002
			JP 3691072 B2	31-08-2005
			JP 2001519834 A	23-10-2001
			KR 100403895 B1	20-03-2004
			RU 2149172 C1	20-05-2000
			US 5597476 A	28-01-1997
			WO 9708272 A1	06-03-1997
			US 2004040889	A1
US 2004040889 A1	04-03-2004			
US 6830678	B2	14-12-2004	BR 0101207 A	30-10-2001
			CA 2342131 A1	29-09-2001
			CN 1319644 A	31-10-2001
			DE 60119206 T2	26-10-2006
			EP 1138749 A1	04-10-2001
			ES 2262613 T3	01-12-2006
			FR 2807061 A1	05-10-2001
			JP 4798324 B2	19-10-2011
			JP 2001279263 A	10-10-2001
			US 2001050244 A1	13-12-2001
			EP 1800749	A2
CN 101205483 A	25-06-2008			
EP 1800749 A2	27-06-2007			
FR 2895415 A1	29-06-2007			
JP 2007182567 A	19-07-2007			
KR 20070066980 A	27-06-2007			
US 2007187297 A1	16-08-2007			
US 5597476	A	28-01-1997	AU 6491296 A	19-03-1997
			CN 1193991 A	23-09-1998
			DE 69621141 D1	13-06-2002
			DE 69621141 T2	12-12-2002
			EP 0854901 A1	29-07-1998
			ES 2176474 T3	01-12-2002
			JP 3691072 B2	31-08-2005
			JP 2001519834 A	23-10-2001
			KR 100403895 B1	20-03-2004
			RU 2149172 C1	20-05-2000
			US 5597476 A	28-01-1997
			WO 9708272 A1	06-03-1997
			US 6444118	B1
MX PA03007172 A	04-12-2003			
US 6444118 B1	03-09-2002			
WO 02066580 A1	29-08-2002			
US 6676830	B1	13-01-2004	AU 2002320539 A1	01-04-2003
			CN 1555407 A	15-12-2004
			US 6676830 B1	13-01-2004
			WO 03025095 A2	27-03-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051417

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012048776 A1	01-03-2012	CA 2808620 A1	01-03-2012
		CN 102382679 A	21-03-2012
		EP 2609175 A2	03-07-2013
		US 2012048776 A1	01-03-2012
		WO 2012027007 A2	01-03-2012
