

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 138 749 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

04.10.2001 Bulletin 2001/40

(51) Int Cl.7: **C10G 69/00, C10G 65/00**

(21) Numéro de dépôt: **01400669.6**

(22) Date de dépôt: **14.03.2001**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **29.03.2000 FR 0004084**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Debuisschert, Quentin**
92500 Rueil-Malmaison (FR)
- **Didillon, Blaise**
69340 Francheville (FR)
- **Nocca, Jean-Luc**
Houston, TX 77077 (US)
- **Uzio, Denis**
78160 Marly le Roi (FR)

(54) **Procédé de desulfuration d'essence comprenant une desulfuration des fractions lourde et intermédiaire issues d'un fractionnement en au moins trois coupes**

(57) L'invention concerne un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre, à partir d'une charge contenant du soufre. Ce procédé comprend au moins une étape a1 d'hydrogénation sélective des dioléfines et des composés acétyléniques, au moins une séparation de l'essence (étape b) obtenue à l'étape a1

en au moins trois fractions, au moins une étape c1 de traitement de l'essence lourde séparée à l'étape b sur un catalyseur permettant de décomposer ou d'hydrogéner au moins partiellement les composés soufrés insaturés, et au moins une étape d de désulfuration et déazotation d'au moins une fraction intermédiaire, suivie d'un reformage catalytique.

EP 1 138 749 A1

Description

Art antérieur

[0001] La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue faiblement la concentration en oléfines mais de façon importante la 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. Outre l'essence de craquage catalytique, d'autres essences, telles que les essences directement issues de la distillation du pétrole brut, ou des essences de produit de conversion (coker, vapocraquage ou autres) peuvent contribuer de façon significative au soufre dans l'essence.

[0002] L'hydrotraitement (hydrodésulfuration) de la charge envoyée au craquage catalytique conduit à des essences contenant typiquement 100 ppm de soufre. Les unités d'hydrotraitement de charges de craquage catalytique opèrent cependant dans des conditions sévères de température et de pression, ce qui suppose un investissement élevé. De plus, la totalité de la charge du procédé de craquage catalytique doit être désulfurée, ce qui entraîne le traitement de volumes de charge très importants.

[0003] L'hydrotraitement (ou hydrodésulfuration) des essences de craquage catalytique, lorsqu'il est réalisé dans des conditions classiques connues de l'homme du métier permet de réduire la teneur en soufre de la coupe. 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'une partie significative des oléfines au cours de l'hydrotraitement.

La séparation de l'essence légère et de l'essence lourde avant hydrotraitement a déjà été revendiquée dans le brevet US-A- 4 397 739. Ce type de séparation permet de séparer une coupe légère, riche en oléfines, présentant une teneur en soufre faible, qui ne sera plus compatible avec les spécifications futures et une fraction lourde riche appauvrie en oléfines et contenant une proportion importante du soufre de l'essence initiale. Dans ce brevet, il est revendiqué un procédé d'hydrodésulfuration des essences comprenant un fractionnement de l'essence en une fraction légère et une fraction lourde et une hydrodésulfuration spécifique de l'essence lourde, mais il n'est proposé aucune solution pour éliminer le soufre présent dans l'essence légère.

[0004] D'autre part, dans le brevet US-A- 4 131 537 est enseigné 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.

[0005] La demande de brevet EP-A- 0 725 126 décrit un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence de craquage dans lequel l'essence est séparée en une pluralité de fractions comprenant au moins une première fraction riche en composés faciles à désulfurer et une seconde fraction riche en composés difficiles à désulfurer. Avant d'effectuer cette séparation, il faut au préalable déterminer la distribution des produits soufrés au moyen d'analyses. Ces analyses sont nécessaires pour sélectionner l'appareillage et les conditions de séparation.

[0006] Dans cette demande il est ainsi indiqué qu'une fraction légère d'essence de craquage voit sa teneur en oléfines et son indice d'octane chuter de manière importante lorsqu'elle est désulfurée sans être fractionnée. Par contre, le fractionnement de ladite fraction légère en 7 à 20 fractions suivi d'analyses des teneurs en soufre et en oléfines de ces fractions permet de déterminer la ou les fractions les plus riches en composés soufrés qui sont ensuite désulfurées simultanément ou séparément et mélangées aux autres fractions désulfurées ou non. Une telle procédure est complexe et doit être reproduite à chaque changement de la composition de l'essence à traiter.

[0007] Dans la demande de brevet français n°98/14480, 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.

[0008] Il a également été proposé, par exemple dans le brevet US-A- 5 290 427, des procédés d'hydrotraitement des essences consistant à fractionner l'essence, puis à introduire les fractions à différents niveaux d'un réacteur d'hydrodésulfuration et à convertir les fractions désulfurées sur une zéolithe ZSM-5, afin de compenser la perte d'octane enregistrée au moyen d'une isomérisation.

[0009] Dans ces procédés, les essences à traiter présentent en général un point initial supérieur à 70°C, et là encore il est nécessaire de traiter séparément l'essence légère (fraction correspondant aux composés de point d'ébullition compris entre les C5 (hydrocarbure à 5 atomes de carbone) et 70°C) par exemple par un adoucissement.

Le brevet US-A-5 318 690 propose un procédé comprenant un fractionnement de l'essence et un adoucissement de l'essence légère, tandis que l'essence lourde est désulfurée, puis convertie sur ZSM-5 et désulfurée à nouveau dans

des conditions douces. Cette technique est basée sur une séparation de l'essence brute de façon à obtenir une coupe légère pratiquement dépourvue de composés soufrés autres que les mercaptans. Ceci permet de traiter ladite coupe uniquement au moyen d'un adoucissement qui enlève les mercaptans.

[0010] De ce fait, la coupe lourde contient une quantité relativement importante d'oléfines qui sont en partie saturées lors de l'hydrotraitement. Pour compenser la chute de l'indice d'octane liée à l'hydrogénation des oléfines, le brevet préconise un craquage sur zéolithe ZSM-5 qui produit des oléfines, mais au détriment du rendement. De plus, ces oléfines peuvent se recombinaison avec l' H_2S présent dans le milieu pour reformer des mercaptans. Il est alors nécessaire d'effectuer un adoucissement ou une hydrodésulfuration supplémentaire.

Résumé de l'invention :

[0011] La présente invention concerne un procédé de désulfuration d'essence, c'est-à-dire un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une charge (en général une coupe essence) contenant du soufre, de préférence une coupe essence issue d'un procédé de craquage catalytique, et de réduire les teneurs en soufre dans ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution sensible du rendement en essence, et tout en minimisant la diminution de l'indice d'octane due à l'hydrogénation des oléfines. De plus, le procédé selon l'invention permet de restaurer au moins en partie les éventuelles pertes d'octane dues à l'hydrogénation des oléfines via le reformage d'une des fractions de l'essences préalablement désulfurée.

[0012] Le procédé selon l'invention est un procédé de production d'essence à faible teneur en soufre, à partir d'une charge contenant du soufre. Il comprend au moins les étapes suivantes:

a1) au moins une hydrogénation sélective des dioléfines et des composés acétyléniques présents dans la charge,

a2) éventuellement au moins une étape visant à augmenter le poids moléculaire des produits soufrés légers présent dans la charge ou l'effluent de l'étape a1. Cette étape peut être éventuellement réalisée simultanément à l'étape a1 sur au moins une partie de la charge, dans le même réacteur ou un réacteur différent. Elle peut également être effectuée de façon séparée sur au moins une partie de la charge hydrogénée à l'étape a1.

b) au moins une séparation (également appelée ci-après fractionnement) de l'essence obtenue à l'étape a1 ou a2 en au moins trois fractions (ou coupes), une fraction légère contenant les oléfines les plus légères de l'essence initiale (essence légère ou fraction légère), une fraction lourde dans laquelle la majeure partie des composés soufrés initialement présents dans l'essence initiale est concentrée (essence ou fraction lourde), et au moins une fraction intermédiaire présentant une teneur en oléfines et une teneur en aromatiques relativement faibles et donc un indice d'octane bas par rapport aux fractions légères et lourdes de cette essence.

c1) au moins un traitement de l'essence lourde séparée à l'étape b sur un catalyseur permettant de décomposer ou d'hydrogéner au moins partiellement les composés soufrés insaturés, notamment les composés soufrés cycliques, voire aromatiques tels que par exemple les composés thiophéniques, en se plaçant dans des conditions telles que l'hydrogénation des oléfines sur ce catalyseur est limitée. La fraction lourde peut éventuellement être mélangée avant ou après cette étape c1, avec au moins une partie d'une fraction intermédiaire issue de l'étape b de séparation et préférentiellement non désulfuré.

c2) l'étape c1 est éventuellement suivie par une étape c2 de traitement de l'effluent de l'étape c1 sur un catalyseur qui permet de décomposer les composés soufrés et plus préférentiellement les composés soufrés saturés linéaires et/ou cycliques, avec une hydrogénation limitée des oléfines.

d) au moins une étape visant à baisser de façon significative la teneur en soufre et en azote d'au moins une des fractions intermédiaires. Cette étape de désulfuration et déazotation est accompagnée de préférence d'une hydrogénation pratiquement totale des oléfines présentes dans cette fraction. La fraction ainsi obtenue est alors traitée par reformage catalytique afin d'augmenter l'indice d'octane de la (des) dite(s) coupe(s) intermédiaire(s).

e) éventuellement une étape e de mélange d'au moins deux fractions dont au moins une a subi un traitement de désulfuration à l'étape c1 et éventuellement c2 et/ou à l'étape d.

[0013] Les traitements catalytiques des étapes c1 et/ou c2 peuvent être réalisés soit dans un seul réacteur contenant les deux catalyseurs, soit dans au moins deux réacteurs différents. Quand le traitement est réalisé à l'aide de deux réacteurs, ces deux derniers sont de préférence placés en série, le second réacteur traitant de préférence intégralement l'effluent en sortie du premier réacteur, de préférence sans séparation du liquide et du gaz entre le premier et le second

réacteur. Il est également possible d'utiliser plusieurs réacteurs en parallèle ou en série pour l'une et/ou l'autre des étapes c1 ou c2.

Par ailleurs une étape e est de préférence effectuée après l'étape d, cette étape consiste à mélanger les essences séparées à l'étape b qu'elles aient ou non subi des traitements de désulfuration.

[0014] La charge du procédé selon l'invention est généralement une coupe essence contenant du soufre, telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking), de viscoréduction (visbreaking), de vapocraquage, ou de craquage catalytique (FCC). Ladite charge est de préférence constituée d'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 5 atomes de carbone (C_5) jusqu'à environ 250°C. Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence d'autres origines telles que les essences directement issues de la distillation atmosphérique du pétrole brut (essence straight run) ou de procédé de conversion (essence de coker ou de vapocraquage par exemple). Le point final de la coupe essence dépend de la raffinerie dont elle est issue et des contraintes du marché, mais reste généralement dans les limites indiquées ci-avant.

Description détaillée l'invention :

[0015] Il est décrit dans la présente invention un procédé permettant l'obtention d'une essence contenant des composés soufrés, préférentiellement issue d'une unité de craquage catalytique, dans lequel l'essence subit tout d'abord un traitement d'hydrogénation sélective des dioléfinés et des composés acétyléniques, puis éventuellement une étape visant à alourdir les composés soufrés les plus légers, éventuellement présents dans l'essence et qui devrait, en l'absence de cette étape, se trouver dans l'essence légère après fractionnement, au moins une séparation de l'essence en au moins trois fractions, un traitement d'au moins une des fractions intermédiaires visant à désulfurer et déazoter de façon significative cette coupe avant de lui faire subir un traitement de reformage catalytique, un traitement de l'essence lourde éventuellement en mélange avec au moins une partie d'une des fractions intermédiaires, au moyen d'un catalyseur connu pour favoriser la transformation des composés insaturés du soufre présents dans l'essence, tels que par exemple les composés thiophéniques, en composé saturés du soufre tel que les thiophane, les mercaptans, puis éventuellement d'un deuxième catalyseur favorisant la transformation sélective des composés saturés du soufre, linéaires ou cycliques déjà présents dans la coupe lourde ou produits lors du traitement précédent. Les fractions lourdes et intermédiaires ainsi traitées, et éventuellement la fraction essence légère peuvent ensuite être mélangées afin d'obtenir une essence désulfurée.

[0016] Cet enchaînement permet d'obtenir in fine une essence désulfurée avec un contrôle de la teneur en oléfines ou de l'indice d'octane et ce même pour des taux de désulfuration élevés. Grâce à ce procédé, des taux d'hydrodésulfuration importants sont atteints, dans des conditions opératoires raisonnables précisées ci-après. De plus, en optimisant les points de coupes des fractions intermédiaires et en sélectionnant celles qui sont envoyées à l'étape de reformage catalytique, il est possible de minimiser la teneur en benzène de l'essence finale (par exemple à des teneurs inférieures à 5% poids dans le mélange final des fractions essence désulfurées), de maîtriser la teneur en oléfines, et de maintenir des valeurs d'indice d'octane recherche et moteur élevées.

[0017] Les espèces soufrées contenues dans les charges traitées par le procédé de l'invention peuvent être des mercaptans ou des composés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes ou les alkyl-thiophènes, ou des composés plus lourds, comme par exemple le benzothiophène ou le dibenzothiophène. Lorsqu'une l'essence contenant des composés soufrés légers est fractionnée en deux coupes, une coupe légère riche en oléfines et une coupe lourde appauvrie en oléfines, les composés soufrés légers (par exemple: éthyl mercaptan, propylmercaptan et éventuellement le thiophène) peuvent être en partie voire en totalité présents dans l'essence légère. Il est alors souvent nécessaire d'appliquer un traitement supplémentaire à cette fraction légère pour diminuer la teneur en soufre qu'elle contient. De façon conventionnelle, ce traitement est par exemple un adoucissement extractif qui permet d'éliminer de l'essence les composés légers du soufre présents sous la forme de mercaptan. Outre le fait que ce traitement alourdit fatalement le coût de l'opération, il n'est opérationnel que si le soufre est sous la forme de mercaptan. Le point de fractionnement de l'essence doit donc être préférentiellement limité afin de ne pas entraîner la présence de thiophène dans l'essence légère. Ce dernier forme en effet des azéotropes avec un certain nombre d'hydrocarbures, on ne pourra séparer dans l'essence légère que les oléfines en C_5 et une faible partie des oléfines en C_6 sous peine d'entraîner une fraction trop importante de thiophène dans cette coupe.

Dans le procédé selon l'invention, pour permettre de recouvrer une fraction plus importante des oléfines présentes dans l'essence légère tout en limitant la teneur en soufre de cette fraction sans traitement supplémentaire, il est proposé de manière préférée de traiter la charge, après une première étape d'hydrogénation sélective, dans des conditions et sur des catalyseurs qui permettent de transformer les composés soufrés légers en composés soufrés de point d'ébullition plus élevés afin qu'ils se retrouvent après l'étape de séparation, dans les fractions plus lourdes. L'essence est ensuite fractionnée en au moins trois coupes : une fraction légère qui contient une fraction significative des oléfines initialement présentes dans l'essence à traiter mais une très faible quantité de composés soufrés, au moins une fraction

intermédiaire qui est désulfurée et déazotée, puis traitée sur un catalyseur de reformage et une fraction lourde qui est désulfurée dans des conditions définies et au moyen d'un catalyseur ou d'un enchaînement de catalyseurs permettant d'atteindre des taux de désulfuration élevés tout en limitant le taux d'hydrogénation des oléfines et donc la perte en octane.

Afin de minimiser la teneur en benzène de l'essence finale un des modes plus préféré de réalisation de l'invention consiste à traiter la charge dans des conditions et sur des catalyseurs qui permettent de transformer les composés soufrés légers en composés soufrés de point d'ébullition plus élevés se retrouvant après l'étape de séparation, dans les fractions plus lourdes. L'essence est ensuite séparée en 4 coupes :

- une fraction légère qui contient la fraction principale des molécules à 5 atomes carbone (C_5) et une fraction significative des molécules à 6 atomes de carbone (C_6) initialement présentes dans l'essence à traiter. Cette fraction est caractérisée par une concentration importante en oléfines et une très faible teneur en soufre,
- une première fraction intermédiaire composée essentiellement (c'est-à-dire à plus de 60 % poids de préférence plus de 80 % poids) de molécules à six atomes de carbone (C_6) et d'une partie des molécules présentant 7 atomes de carbone (C_7) ainsi que la plus grande partie des composés soufrés ayant un point d'ébullition voisin de celui de l'azéotrope qu'il forme avec des hydrocarbures, à environ 20 % près. Cette fraction est de préférence mélangée à l'essence lourde avant hydrodésulfuration (étapes c1 et c2) ou après décomposition ou hydrogénation au moins partielle des composés soufrés insaturés (étape c1) mais avant décomposition des composés soufrés saturés (étape c2), afin d'être désulfurée dans des conditions permettant de limiter l'hydrogénation des oléfines. Cette essence n'est de préférence pas envoyée au reformage catalytique car elle contient un ensemble de composés qui lors du traitement de reformage, conduiraient à la formation de benzène. Ces composés sont connus par l'homme du métier comme étant des "précurseurs de benzène" et peuvent par exemple être le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le n-hexane ou le benzène lui-même. Lorsque la législation locale le permet, cette coupe intermédiaire peut toutefois éventuellement être envoyée vers l'unité de traitement de la deuxième coupe intermédiaire;
- une deuxième fraction intermédiaire qui est désulfurée et déazotée sur un catalyseur d'hydrotraitement conventionnel afin d'éliminer la quasi totalité du soufre et de l'azote initialement présents dans cette coupe (c'est-à-dire d'abaisser leur teneur à moins de 5 ppm, de préférence moins de 1 ppm). Ce traitement s'accompagne de l'hydrogénation pratiquement totale des oléfines de cette coupe, qui permet d'abaisser la teneur en oléfine à des valeurs de préférence inférieures à 10% poids, et de manière plus préférée inférieures à 5 % poids. Cette coupe est ensuite traitée sur une catalyseur de reformage catalytique permettant l'isomérisation et la déhydrocyclisation des paraffines et des naphènes avec formation de paraffines branchées et de composés aromatiques.
- la coupe lourde, de préférence mélangée avec la première fraction intermédiaire, est désulfurée dans des conditions définies et au moyen d'un enchaînement de catalyseurs permettant d'atteindre des taux de désulfuration élevés tout en limitant le taux d'hydrogénation des oléfines et donc la perte en octane.

[0018] Ainsi, lorsque les coupes essences légère, intermédiaires, et lourdes sont mélangées après les traitements de désulfuration selon l'invention, la perte en octane recherche ou moteur, exprimée sous la forme de la différence entre la valeur moyenne $(RON+MON)/2$ observée dans ce mélange et la valeur moyenne $(RON+MON)/2$ de la charge initiale, est limitée à moins de 2 points d'octane, de préférence moins de 1,7 points d'octane, et de manière plus préférée moins de 1,5 points d'octane, et de manière très préférée moins de 1 point d'octane. Dans certains cas, la valeur moyenne $(RON+MON)/2$ de l'essence désulfurée au moyen du procédé selon l'invention peut même diminuer de moins de 0,5 point d'octanes par rapport à la valeur moyenne $(RON+MON)/2$ de la charge, voire même au contraire augmenter d'au moins 0,5 point.

[0019] La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée au 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.

[0020] Le procédé selon l'invention s'applique notamment lorsque des taux de désulfuration élevés de l'essence sont requis, c'est à dire lorsque l'essence désulfurée doit contenir au plus 10 % du soufre de l'essence initiale et éventuellement au plus 5 % voire au plus 2 % du soufre de l'essence initiale ce qui correspond à des taux de désulfuration supérieurs à 90 % voire supérieurs à 95 ou à 98 %.

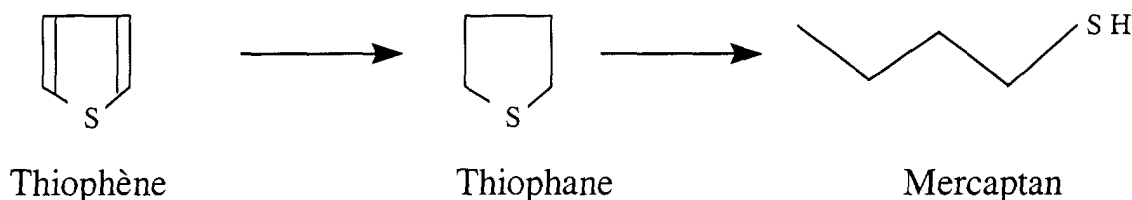
[0021] Le procédé selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes:

- a1) au moins une étape consistant à faire passer la charge, constituée de préférence par l'ensemble de la coupe essence, sur un catalyseur permettant d'hydrogéner sélectivement les dioléfinés et les composés acétyléniques de l'essence sans hydrogéner les oléfines,

a2) éventuellement au moins une étape optionnelle consistant à faire passer au moins une partie de l'essence initiale ou de l'essence hydrogénée à l'étape a1, de préférence l'ensemble de l'essence initiale ou hydrogénée à l'étape a1, sur un catalyseur permettant de transformer au moins en partie les composés soufrés légers (par exemple : ethylmercaptan, propyl mercaptan, thiophène) avec au moins une partie des dioléfiniques ou oléfiniques en composés soufrés plus lourds. Cette étape est de préférence réalisée simultanément à l'étape a1 en passant par exemple l'essence initiale sur un catalyseur capable à la fois d'hydrogéner les dioléfiniques et acétyléniques et de transformer les composés soufrés légers et une partie des dioléfiniques ou des oléfiniques en composés soufrés plus lourds, ou sur un catalyseur distinct mais permettant de réaliser cette transformation dans le même réacteur que l'étape a1. Il est éventuellement possible d'observer sur certains types de charges une augmentation de la teneur en mercaptans à l'issue de a1) ou a2), cette augmentation de la teneur en mercaptans est probablement due à une hydrogénéolyse des disulfures de poids moléculaire élevé. Au cours de cette étape, l'ensemble des composés soufrés légers, c'est à dire les composés dont le point d'ébullition est inférieur à celui de thiophène, peuvent être transformés. On peut citer parmi ces composés le CS_2 , le diméthylsulfure, le méthyléthylsulfure ou le COS.

b) au moins une étape visant à séparer l'essence initiale en au moins une essence légère (fraction légère) au moins une essence intermédiaire (fraction intermédiaire) et une essence lourde (fraction lourde). Le point de coupe de l'essence légère est déterminé afin de limiter la teneur en soufre de l'essence légère et de permettre son utilisation dans le pool essence, de préférence sans aucun traitement supplémentaire, notamment sans désulfuration. Le point de coupe de l'essence intermédiaire est généralement conditionné par les restrictions qu'impose le procédé de reformage dans lequel cette dernière sera traitée. Une des configurations préférée consiste à fractionner l'essence afin d'obtenir une fraction légère, une fraction lourde, et deux essences intermédiaires : une première essence intermédiaire principalement constituée de composés à six atomes de carbone, qui est ensuite de préférence mélangée à la fraction lourde de l'essence, de préférence avant l'étape c1 ou éventuellement entre le traitement de saturation des composés soufrés insaturés (étape c1) et la décomposition de ces composés (étape c2) et une seconde essence intermédiaire constituée principalement des molécules contenant 7 ou 8 atomes de carbone (C_7 ou C_8) qui est traitée dans l'étape d.

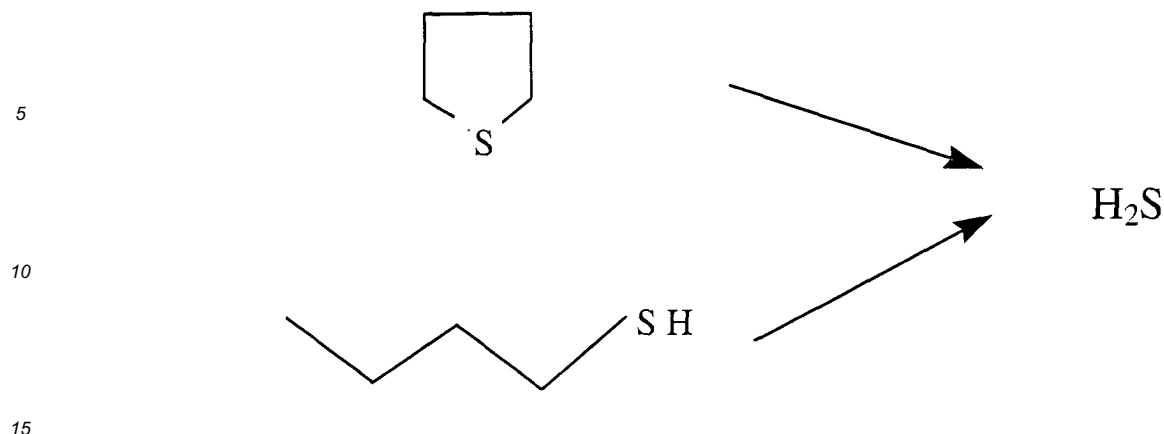
c1) au moins une étape comprenant le traitement d'au moins une partie de l'essence lourde et éventuellement d'au moins une partie des coupes intermédiaires sur un catalyseur permettant la transformation d'au moins une partie des composés soufrés insaturés présents dans ladite charge, tels que par exemple les composés thiophéniques, en composés soufrés saturés, tels que par exemple les thiophanes (ou thiacyclopentane) ou les mercaptans, selon une succession de réactions décrites ci-après :



La réaction de décomposition totale avec libération d' H_2S est également possible et accompagne généralement de façon significative les réactions de saturation des composés soufrés insaturés.

Cette réaction d'hydrogénation peut être réalisée sur tout catalyseur favorisant ces réactions tel que par exemple un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIb, de préférence au moins en partie sous la forme de sulfures. Quand un tel catalyseur est utilisé, les conditions opératoires sont ajustées afin de pouvoir hydrogéner au moins en partie les composés insaturés, tels que les composés thiophéniques, tout en limitant l'hydrogénation des oléfiniques.

c2) après ce traitement il peut être réalisé éventuellement au moins une étape c2 dans laquelle les composés soufrés saturés présents dans l'essence initiale ou obtenus à l'issue de la réaction de saturation (étape c1) sont convertis en H_2S selon les exemples de réactions :



Ce traitement peut être réalisé sur tout catalyseur permettant la conversion des composés saturés du soufre (principalement les composés de type thiophanes ou de type mercaptans). Il peut par exemple être effectué sur un catalyseur à base d'au moins un métal du groupe VIII de l'ancienne classification périodique (groupes 8, 9 ou 10 de la nouvelle classification périodique).

L'essence lourde ainsi désulfurée est ensuite éventuellement strippée (c'est-à-dire qu'un courant gazeux, de préférence contenant un ou des gaz inertes est passé au travers de cette essence), afin d'éliminer l' H_2S produit lors de la hydrosulfuration. L'essence légère séparée à l'étape b et l'essence lourde désulfurée à l'étape c1 et/ou à l'étape c2 peuvent ensuite soit éventuellement être mélangées et envoyées dans le pool essence de la raffinerie, soit valorisées séparément sans être mélangées.

d) le traitement d'au moins une des coupes intermédiaires par un procédé visant à éliminer la quasi totalité des composés soufrés et azotés de cette fraction, et préférentiellement à hydrogéner la totalité des oléfines, puis à traiter l'effluent ainsi hydrotraité sur un catalyseur de reformage qui permet l'isomérisation et la déshydrocyclisation des paraffines.

e) éventuellement une étape e de mélange d'au moins deux fractions dont au moins une a subi un traitement de désulfuration à l'étape c1 et éventuellement c2 et/ou à l'étape d.

[0022] Les différentes étapes du procédé selon l'invention sont décrites plus en détail ci après.

- Hydrogénation des dioléfiniques et acétyléniques (étape a1):

[0023] L'hydrogénation des diènes est une étape qui permet d'éliminer, avant hydrosulfuration, la presque totalité des diènes présents dans la coupe essence contenant du soufre à traiter. Elle se déroule préférentiellement en première étape (étape a1) du procédé selon l'invention, généralement en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel, et un support. On emploiera par exemple un catalyseur à base de nickel ou de palladium déposé sur un support inerte, tel que par exemple de l'alumine, de la silice ou un support contenant au moins 50 % d'alumine.

La pression employée est suffisante pour maintenir plus de 60 %, de préférence 80 %, et de manière plus préférée de 95 % en poids de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre environ 0,4 et environ 5 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa, de manière plus préférée comprise entre 1 et 4 MPa. La vitesse spatiale horaire du liquide à traiter est comprise entre environ 1 et environ 20 h^{-1} (volume de charge par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 3 et 10 h^{-1} , de manière très préférée entre 4 et 8 h^{-1} . La température est comprise le plus généralement entre environ 50 et environ 250 °C, et de préférence entre 80 et 230 °C, et de manière plus préférée entre 150 et 200 °C, pour assurer une conversion suffisante des dioléfiniques. De façon très préférée elle est limitée à au plus 180°C. Le rapport hydrogène sur charge exprimé en litre est généralement compris entre 5 et 50 litres par litre, de préférence entre 8 et 30 litres par litre.

Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera le plus généralement sous pression et en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfiniques et acétyléniques. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur comprenant de préférence un lit fixe de catalyseur.

Un autre métal peut être associé au métal principal pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène. L'utilisation de telles formules catalytiques a par exemple été revendiquée dans le brevet

FR 2 764 299.

L'essence de craquage catalytique peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfines. Après hydrogénation, la teneur en dioléfines est généralement réduite à moins de 3000 ppm, voire moins de 2500 ppm et de manière plus préférée moins de 1500 ppm. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après

hydrogénation sélective peut même si nécessaire être réduite à moins de 250 ppm. Selon une réalisation particulière du procédé selon l'invention, l'étape d'hydrogénation des diènes se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

- Transformation des composés légers du soufre en composés plus lourds (étape a2):

[0024] Cette étape optionnelle consiste à transformer les composés légers du soufre, qui à l'issue de l'étape b de séparation se trouveraient dans l'essence légère en l'absence de cette étape. Elle s'effectue préférentiellement sur un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique), ou comprenant une résine. En présence de ce catalyseur, les composés légers du soufre sont transformés en composés soufrés plus lourds, entraînés dans l'essence lourde.

[0025] Cette étape optionnelle peut être éventuellement réalisée en même temps que l'étape a1. Par exemple, il peut être particulièrement avantageux d'opérer, lors de l'hydrogénation des dioléfines et acétyléniques, dans des conditions telles qu'au moins une partie des composés sous forme de mercaptan soient transformés. Ainsi une certaine réduction de la teneur en mercaptans est obtenue. Pour ce faire, on peut utiliser la procédure d'hydrogénation des diènes décrite dans la demande de brevet EP-A-0 832 958, qui utilise avantageusement un catalyseur à base de palladium, ou celle décrite dans le brevet FR 2 720 754.

Une autre possibilité est d'utiliser un catalyseur à base de nickel identique ou différent du catalyseur de l'étape a1, tel que par exemple le catalyseur préconisé dans le procédé du brevet US-A-3 691 066, qui permet de transformer les mercaptans (butylmercaptan) en composés soufrés plus lourds (méthyl thiophène).

Une autre possibilité pour réaliser cette étape, consiste à hydrogéner au moins en partie le thiophène en thiophane dont le point d'ébullition est supérieur à celui du thiophène (point d'ébullition 121°C). Cette étape peut être réalisée sur un catalyseur à base de nickel, de platine ou de palladium. Dans ce cas les températures sont généralement comprises entre 100 et 300°C et de préférence entre 150 et 250°C. Le rapport H₂/charge est ajusté entre 1 et 20 litres par litres, de préférence entre 2 et 15 litres par litres, pour permettre l'hydrogénation désirée des composés thiophéniques tout en minimisant l'hydrogénation des oléfines présentes dans la charge. La vitesse spatiale est généralement comprise entre 1 et 10 h⁻¹, de préférence entre 2 et 4 h⁻¹ et la pression comprise entre 0,5 et 5 MPa, de préférence entre 1 et 3 MPa. Lors de cette étape, et ce quelque soit le procédé utilisé, une partie des composés soufrés légers tels que les sulfures (diméthyl sulfure, méthyl-ethylsulfure), le CS₂, le COS peuvent également être transformés.

Une autre possibilité pour réaliser cette étape consiste à faire passer l'essence sur un catalyseur présentant une fonction acide qui permet de réaliser l'addition des composés soufrés sous forme de mercaptans sur les oléfines et de réaliser la réaction d'alkylation du thiophène par ces mêmes oléfines. Il est par exemple possible de faire passer l'essence à traiter sur une résine échangeuse d'ions, telles qu'une résine sulfonique. Les conditions d'opération seront ajustées pour réaliser la transformation désirée tout en limitant les réactions parasites d'oligomérisation des oléfines.

On opère généralement en présence d'une phase liquide, à une température comprise entre 10 et 150°C et de préférence entre 10 et 70°C. La pression opératoire est comprise entre 0,1 et 2 MPa et de préférence entre 0,5 et 1 MPa. La vitesse spatiale est généralement comprise entre 0,5 et 10 h⁻¹ et de préférence entre 0,5 et 5 h⁻¹. Dans cette étape le taux de conversion des mercaptans est généralement supérieur à 50 % et le taux de transformation du thiophène est généralement supérieur à 20 %.

[0026] Pour minimiser l'activité oligomérisante du catalyseur acide éventuellement utilisé, l'essence peut être additivée d'un composé connu pour inhiber l'activité oligomérisante des catalyseurs acides tel que par exemple les alcools, les éthers ou l'eau.

- Séparation de l'essence en au moins trois fractions (étape b):

[0027] Dans cette étape l'essence est fractionnée en au moins trois fractions :

- une fraction légère présentant une teneur en soufre résiduelle de préférence limitée à 50 ppm, de manière plus préférée limitée à 25 ppm, et de manière très préférée limitée à 10 ppm, et permettant de préférence d'utiliser cette coupe sans autre traitement visant à diminuer sa teneur en soufre,
- au moins une fraction intermédiaire présentant une teneur en oléfines et une teneur en aromatiques relativement faibles,
- une fraction lourde dans laquelle la majeure partie du soufre, initialement présent dans la charge, est concentrée.

[0028] Cette séparation est réalisée de préférence au moyen d'une colonne de distillation classique appelée aussi splitter. Cette colonne de fractionnement doit permettre de séparer une fraction légère de l'essence contenant une faible fraction du soufre, au moins une fraction intermédiaire composée principalement de composés présentant de 6 à 8 atomes de carbone et une fraction lourde contenant la majeure partie du soufre initialement présent dans l'essence initiale.

[0029] Cette colonne opère généralement à une pression comprise entre 0,1 et 2 MPa et de préférence entre 0,2 et 1 MPa. Le nombre de plateaux théoriques de cette colonne de séparation est généralement compris entre 10 et 100 et de préférence entre 20 et 60. Le taux de reflux, de la colonne exprimé par le rapport entre le débit de liquide dans la colonne et le débit de charge est généralement inférieur à l'unité et de préférence inférieur à 0,8, lorsque ces débits sont mesurés en kilogramme par heure (kg/h).

[0030] L'essence légère obtenue à l'issue de la séparation contient généralement au moins l'ensemble des oléfines en C_5 , de préférence les composés en C_5 et au moins 20 % des oléfines en C_6 . Généralement, cette fraction légère présente une faible teneur en soufre (par exemple inférieure à 50 ppm), c'est à dire qu'il n'est pas en général nécessaire de traiter la coupe légère avant de l'utiliser comme carburant. Toutefois, dans certains cas extrêmes, un adoucissement de l'essence légère peut être envisagé.

- Hydrogénation des composés insaturés du soufre (étape c1):

[0031] Cette étape, qui s'applique à l'essence lourde éventuellement mélangée avec au moins une partie d'une fraction intermédiaire obtenue à l'issue de l'étape b de séparation. De préférence cette fraction intermédiaire est composée essentiellement (c'est-à-dire à plus de 60 % poids, de préférence plus de 80 % poids) de molécules en C_6 ou en C_7 ainsi que de la plus grande partie des composés soufrés ayant un point d'ébullition voisin de celui de l'azéotrope du thiophène avec des paraffines, à environ 20 % près. Cette étape consiste à transformer au moins une partie des composés insaturés du soufre tels que les composés thiophéniques, en composés saturés par exemple en thiophanes (ou thiacyclopentanes) ou en mercaptans, ou encore éventuellement à hydrogéner au moins partiellement ces composés soufrés insaturés pour former de l' H_2S .

Cette étape peut par exemple être réalisée par passage de la fraction lourde, éventuellement mélangée avec au moins une partie d'une fraction intermédiaire sur un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIb au moins en partie sous forme sulfure, en présence d'hydrogène, à une température comprise entre environ 200°C et environ 350°C, de préférence entre 220°C et 290°C, sous une pression généralement comprise entre environ 1 et environ 4 MPa, de préférence entre 1,5 et 3 MPa. La vitesse spatiale du liquide est comprise entre environ 1 et environ 20 h^{-1} (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 1 et 10 h^{-1} , de manière très préférée entre 3 et 8 h^{-1} . Le rapport H_2/HC est compris entre 50 à 600 litres par litre et préférentiellement entre 300 et 600 litres par litre.

Pour réaliser, au moins en partie, l'hydrogénation des composés soufrés insaturés de l'essence selon le procédé de l'invention, on utilise en général au moins un catalyseur, comprenant au moins un élément du groupe VIII (métaux des groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification, c'est-à-dire le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium ou le platine) et/ou au moins un élément du groupe VIb (métaux du groupe 6 de la nouvelle classification, c'est-à-dire le chrome, le molybdène ou le tungstène), sur un support approprié.

[0032] La teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde est généralement comprise entre 0,5 et 15 % poids, préférentiellement entre 1 et 10 % poids. La teneur en métal du groupe VIb est généralement comprise entre 1,5 et 60 % poids, préférentiellement entre 3 et 50 % poids.

L'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est de préférence le cobalt, et l'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est généralement le molybdène ou le tungstène. Des combinaisons telles que cobalt-molybdène sont préférées. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux, tel que par exemple une alumine, une silice-alumine ou d'autres solides poreux, tels que par exemple de la magnésie, de la silice ou de l'oxyde de titane, seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine. Pour minimiser l'hydrogénation des oléfines présentes dans l'essence lourde il est avantageux d'utiliser préférentiellement un catalyseur dans lequel la densité de molybdène, exprimée en % poids de MoO_3 par unité de surface est supérieure à 0,07 et de préférence supérieure à 0,10. Le catalyseur selon l'invention présente de préférence une surface spécifique inférieure à 190 m^2/g , de manière plus préférée inférieure à 180 m^2/g , et de manière très préférée inférieure à 150 m^2/g .

Après introduction du ou des éléments et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée sur un mélange contenant déjà les éléments de base), le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit à une oxydation puis à une réduction, soit à une réduction directe, soit à une calcination uniquement. L'étape de calcination est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 et 450 °C, sous un débit d'air. L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du métal du groupe VIII et/ou du groupe VI b à l'état métallique. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température de

préférence au moins égale à 300 °C. La réduction peut aussi être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

[0033] Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. L'introduction du soufre peut intervenir avant ou après toute étape d'activation, c'est-à-dire de calcination ou de réduction. De préférence, aucune étape d'oxydation n'est réalisée après que le soufre ou un composé soufré ait été introduit sur le catalyseur. Il est donc par exemple préférable lorsque le catalyseur est sulfuré après séchage de ne pas calciner le catalyseur, par

contre une étape de réduction peut éventuellement être réalisée après la sulfuration.

[0034] Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis sulfuré par passage d'une charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

[0035] D'une façon préférée, le composé soufré est ajouté sur le catalyseur *ex situ*. Par exemple, après l'étape de calcination, un composé soufré peut être introduit sur le catalyseur en présence éventuellement d'un autre composé. Le catalyseur est ensuite séché, puis transféré dans le réacteur servant à mettre en oeuvre le procédé selon l'invention. Dans ce réacteur, le catalyseur est alors traité sous hydrogène afin de transformer au moins une partie du métal principal en sulfure. Une procédure qui convient particulièrement à l'invention est celle décrite dans les brevets FR-B- 2 708 596 et FR-B- 2 708 597.

[0036] Dans le procédé selon l'invention la conversion des composés soufrés insaturés est supérieure à 15 % et de préférence supérieure à 50 %. Dans le même temps le taux d'hydrogénation des oléfines est de préférence inférieur à 50 %, de façon plus préférée inférieure à 40 %, et de manière très préférée inférieure à 35 %, au cours de cette étape.

[0037] Dans le procédé selon l'invention, l'essence traitée dans l'étape c1 peut éventuellement contenir au moins une partie d'au moins une fraction intermédiaire obtenue dans l'étape b. Par exemple il peut être avantageux de traiter dans cette étape une fraction de l'essence qu'il n'est pas souhaitable d'envoyer dans le procédé de reformage catalytique.

[0038] L'effluent issu de cette première étape d'hydrogénation est éventuellement ensuite envoyé, vers l'étape c2 qui permet de décomposer les composés soufrés saturés en H₂S.

- Décomposition des composés saturés du soufre (étape c2) :

[0039] La charge de cette étape est constituée soit uniquement de l'effluent issu de l'étape c1, soit d'un mélange comprenant l'effluent de l'étape c1 et au moins une partie d'au moins une fraction intermédiaire. De préférence cette fraction intermédiaire est composée essentiellement (c'est-à-dire à plus de 60 % poids, de préférence plus de 80 % poids) de molécules en C₆ ou en C₇ ainsi que de la plus grande partie des composés soufrés ayant un point d'ébullition voisin de celui de l'azéotrope du thiophène avec des hydrocarbures à 20 % près.

[0040] Dans cette étape, les composés saturés du soufre sont transformés en présence d'hydrogène, sur un catalyseur adapté. La décomposition des composés insaturés non hydrogénés lors de l'étape c1 peut également avoir lieu simultanément. Cette transformation est réalisée, sans hydrogénation importante des oléfines, c'est à dire qu'au cours de cette étape la quantité d'oléfines hydrogénées est généralement limitée à moins de 20 % en volume par rapport à la teneur en oléfines de l'essence initiale, et de préférence limitée à 10 % en volume par rapport à la teneur en oléfines de l'essence initiale.

[0041] Les catalyseurs qui peuvent convenir à cette étape du procédé selon l'invention, sans que cette liste soit limitative, sont des catalyseurs comprenant généralement au moins un élément (métal) de base choisi parmi les éléments du groupe VIII, et de préférence choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tungstène. Ces métaux peuvent être utilisés seuls ou en combinaison, ils sont de préférence supportés et utilisés sous leur forme sulfurée. Il est également possible d'ajouter au moins un promoteur à ces métaux, par exemple de l'étain. On utilisera de préférence des catalyseurs comprenant du nickel, ou du nickel et de l'étain, ou du nickel et du fer, ou du cobalt et du fer, ou encore du cobalt et du tungstène. Lesdits catalyseurs sont de manière plus préférée sulfurés, et de manière très préférée présulfurés in-situ ou ex-situ. Le catalyseur de l'étape c2 est de préférence de nature et/ou de composition différente de celui utilisé dans l'étape c1.

La teneur en métal de base du catalyseur selon l'invention est généralement comprise entre environ 1 et environ 60 % poids, de préférence entre 5 et 20 % poids, et de manière très préférée entre 5 et 9 % poids. De façon préférée, le catalyseur est généralement mis en forme, de préférence sous forme de billes, de pastilles, d'extrudés, par exemple de trilobes. Le métal peut être incorporé au catalyseur par dépôt sur le support préformé, il peut également être mélangé avec le support avant l'étape de mise en forme. Le métal est généralement introduit sous forme d'un sel précurseur, généralement soluble dans l'eau, tel que par exemple les nitrates, les heptamolybdates. Ce mode d'introduction n'est pas spécifique à l'invention. Tout autre mode d'introduction connu de l'homme du métier peut convenir.

[0042] Les supports des catalyseurs utilisés dans cette étape du procédé selon l'invention sont généralement des

solides poreux choisis parmi les oxydes réfractaires, tels que par exemple, les alumines, les silices et les silices-alumines, la magnésie, ainsi que l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc, ces derniers oxydes pouvant être utilisés seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine. De préférence, les supports sont des alumines de transition ou des silices dont la surface spécifique est comprise entre 25 et 350 m²/g. Les composés naturels, tels que par exemple le kieselguhr ou le kaolin, peuvent également convenir comme supports des catalyseurs utilisés dans cette étape du procédé.

[0043] Selon un mode préféré de préparation du catalyseur, après introduction d'au moins un métal ou précurseur dudit métal et éventuellement mise en forme du catalyseur, le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit à une oxydation, puis à une réduction, soit à une réduction après séchage sans calcination, soit encore uniquement à une calcination. L'étape de calcination lorsqu'elle est présente est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 °C à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 °C et 450 °C, sous un débit d'air. L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du métal de base à l'état métallique. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température au moins égale à 300 °C. La réduction peut aussi être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

[0044] Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée, ce qui présente l'avantage de limiter au maximum les risques d'hydrogénation des composés insaturés tels que les oléfines ou les composés aromatiques pendant la phase de démarrage. L'introduction du soufre peut intervenir entre différentes étapes d'activation. De préférence, aucune étape d'oxydation n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré a été introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis présulfuré par passage d'une charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

[0045] D'une façon préférée, le composé soufré est ajouté sur le catalyseur *ex situ*. Par exemple, après l'étape de calcination, un composé soufré peut être introduit sur le catalyseur en présence éventuellement d'un autre composé. Le catalyseur est ensuite éventuellement séché, puis transféré dans le réacteur servant à mettre en oeuvre le procédé de l'invention. Dans ce réacteur, le catalyseur est alors traité sous hydrogène afin de transformer au moins une partie du métal de base et éventuellement d'un autre métal en sulfure. Une procédure qui convient particulièrement à l'invention est celle décrite dans les brevets FR-B- 2 708 596 et FR-B- 2 708 597.

Après sulfuration, la teneur en soufre du catalyseur est en général comprise entre 0,5 et 25 % poids, de préférence entre 4 et 20 % poids et de manière très préférée entre 4 et 10 % poids. L'hydrodésulfuration réalisée au cours de cette étape c2 a pour but de convertir en H₂S les composés soufrés saturés de l'essence qui ont déjà subi au moins une hydrogénation préalable des composés insaturés du soufre lors de l'étape c1. Elle permet d'obtenir un effluent répondant aux spécifications désirées en terme de teneur en composés soufrés. L'essence ainsi obtenue ne présente qu'une perte d'octane (diminution de l'indice d'octane recherche et/ou moteur) faible.

[0046] Le traitement visant à décomposer les composés soufrés saturés issu de l'étape c1 du procédé est effectué en présence d'hydrogène, avec un catalyseur comprenant au moins un métal de base choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tungstène, utilisés seuls ou en mélange entre eux, à une température comprise entre environ 100°C et environ 400°C, de préférence entre environ 150°C et environ 380°C, de manière plus préférée entre 210°C et 360°C, et de manière très préférée entre 220°C et 350°C, sous une pression généralement comprise entre environ 0,5 et environ 5 MPa, de préférence comprise entre 1 et 3 MPa, de manière plus préférée entre 1,5 et 3 MPa. La vitesse spatiale du liquide est comprise entre environ 0,5 et environ 10 h⁻¹ (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 1 et 8 h⁻¹. Le rapport H₂/HC est ajusté en fonction des taux d'hydrodésulfuration désirés dans la gamme comprise entre environ 100 et environ 600 litres par litres, de préférence entre 20 et 300 litres par litres. Tout ou partie de cet hydrogène peut éventuellement provenir de l'étape c1 (hydrogène non converti) ou d'un recyclage de l'hydrogène non consommé dans les étapes a1, a2, c2 ou d.

[0047] Il a été trouvé que la mise en oeuvre de ce second catalyseur dans cette étape, dans des conditions opératoires particulières, permet de décomposer les composés saturés, contenus dans l'effluent issu de l'étape c1, en H₂S. Cette mise en oeuvre permet d'atteindre un niveau global élevé d'hydrodésulfuration à l'issue de l'ensemble des étapes du procédé selon l'invention, tout en minimisant la perte en octane résultant de la saturation des oléfines, car la conversion des oléfines au cours de l'étape c1 est généralement limitée à au plus 20 % en volume des oléfines, de préférence au plus 10 % en volume.

- Hydrotraitement d'au moins une coupe intermédiaire (étape d) :

[0048] Ce traitement d'au moins une des coupes intermédiaires vise à éliminer la quasi totalité des composés soufrés

et azotés de cette fraction et à traiter l'effluent ainsi hydrotraité sur un catalyseur de reformage permettant l'isomérisation et la déshydrocyclisation des paraffines. Cette étape s'applique à au moins une partie d'une fraction intermédiaire obtenue dans l'étape b.

[0049] Elle consiste à traiter ladite fraction sur un catalyseur ou un ensemble de catalyseurs permettant de désulfurer et de déazoter totalement la fraction considérée, c'est à dire d'obtenir une fraction contenant une teneur en soufre et en azote de préférence inférieure à 5 ppm, et de manière plus préférée inférieure à 1 ppm poids par transformation des composés soufrés ou azotés respectivement en H_2S et ammoniac.

[0050] Cette étape est généralement réalisée par passage de la fraction sur au moins un catalyseur d'hydrotraitement conventionnel dans des conditions permettant d'éliminer soufre et azote. Les catalyseurs qui conviennent particulièrement sont par exemple les catalyseurs à base d'un métal du groupe VIII tel que le cobalt ou le nickel et d'un métal du groupe VI, tel que le tungstène ou le molybdène. Typiquement, sans que ces conditions soient limitatives, ce traitement peut-être réalisé sur une catalyseur de type HR 306 ou HR448 commercialisé par la société Procatalyse, à une température comprise généralement entre 250 et 350°C, une pression opératoire généralement comprise entre 1 et 5 MPa, de préférence entre 2 et 4 MPa, et une vitesse spatiale comprise généralement entre 2 et 8 h^{-1} (exprimée en volume de charge liquide par volume de catalyseur et par heure). Lors de ce traitement la quasi totalité des oléfines présentes dans cette fraction est hydrogénée.

[0051] L'effluent ainsi obtenu est refroidi, les produits de décompositions sont alors séparés au moyen de toute technique connue de l'homme du métier. On peut par exemple citer les procédés de lavage, les procédés de stripage ou encore d'extraction.

[0052] L'effluent correspondant à une des fractions intermédiaires désulfurées et déazotées est ensuite traité sur un catalyseur ou un enchainement de catalyseur permettant le reformage de la dite fraction, c'est à dire de réaliser au moins en partie la déshydrogénation des composés cycliques saturés, l'isomérisation des paraffines et la déshydrocyclisation des paraffines présentes dans la fraction intermédiaire traitée. Ce traitement vise à augmenter l'indice d'octane de la fraction considérée. Ce traitement se fait au moyen de procédé classique de reformage catalytique. Il peut être avantageux d'utiliser par exemple pour ce faire des procédés dît à "lit fixe" ou à "lit mobile", c'est-à-dire des procédés dans lesquels le catalyseur est respectivement disposé en lit fixe ou au contraire fluidisé et éventuellement mis en circulation dans au moins un réacteur et dans une boucle de circulation externe comprenant éventuellement d'autres réacteurs et/ou au moins un régénérateur. Dans le procédé mise en oeuvre, l'effluent désulfuré est mis en contact avec un catalyseur de reformage, généralement à base de platine supporté sur alumine, à une température comprise entre 400°C et 700°C, avec une vitesse spatiale horaire (kg de charge traitée par heure et par kg de catalyseur) comprise entre 0,1 et 10. La pression opératoire peut être comprise entre 0,1 et 4 MPa. Une partie de l'hydrogène produit lors des différentes réactions peut être recyclé dans un rapport compris entre 0,1 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge.

[0053] La figure 1 présente un exemple de réalisation du procédé selon l'invention. Dans cet exemple, une coupe essence (essence initiale) contenant du soufre est introduite par la conduite 1 dans un réacteur d'hydrogénation catalytique 2, qui permet d'hydrogéner sélectivement les dioléfines et/ou les composés acétyléniques présents dans ladite coupe essence (étape a1 du procédé). L'effluent 3 du réacteur d'hydrogénation est envoyé dans un réacteur 4, qui comprend un catalyseur capable de réaliser la transformation des composés soufrés légers avec des dioléfines ou oléfines en composés soufrés plus lourds (étape a2). L'effluent 5 du réacteur 4 est ensuite envoyé vers la colonne de fractionnement 6, qui permet de réaliser une séparation de l'essence en 3 fractions (étape b).

[0054] La première fraction obtenue est une coupe légère 7. Cette coupe légère comprend de préférence moins de 50 ppm de soufre et ne nécessite pas de désulfuration, puisque les composés soufrés légers présents dans l'essence initiale ont été transformés en composés plus lourds à l'étape a2.

[0055] Une seconde fraction 8 (fraction intermédiaire) est obtenue qui est tout d'abord envoyée vers un réacteur de désulfuration catalytique 10, puis via la ligne 11 vers un réacteur de réformage catalytique (étape d).

[0056] Une troisième fraction (fraction lourde) est obtenue via la ligne 9. Cette coupe est tout d'abord traitée dans un réacteur 14 sur un catalyseur permettant de transformer au moins une partie des composés soufrés insaturés présents dans la charge en composés soufrés saturés (étape c1). L'effluent 15 du réacteur 14 est envoyé vers le réacteur 16 (étape c2) qui contient un catalyseur favorisant la décomposition en H_2S des composés soufrés saturés initialement présents dans la charge et/ou formés dans le réacteur 14.

[0057] La coupe légère 7 ainsi que l'effluent 13 (issu du réacteur de réformage 14) et l'effluent 17 (issu du réacteur de décomposition 13), sont mélangés pour former l'essence désulfurée 18 (étape e).

[0058] Selon d'autres modes de réalisation préférés, présentés figure 1, il est également possible d'envoyer au moins une partie de la fraction intermédiaire non désulfurée (ligne 8), soit via la ligne 19 puis en mélange avec la fraction lourde 9 vers le réacteur 14 (étape c1), soit via la ligne 20 puis en mélange avec l'effluent 15 vers le réacteur 16 (étape c2).

[0059] Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1 (comparatif)

[0060] Une essence de craquage catalytique dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1 est traitée dans l'objectif d'atteindre une spécification du pool essence en sortie de raffinerie telle que la teneur en soufre est inférieure à 10 ppm, ce qui nécessite de diminuer la teneur en soufre d'une essence issue d'une unité de craquage catalytique à moins de 20 ppm poids.

[0061] L'essence est séparée en trois coupes une coupe légère dont l'intervalle de distillation est compris entre 35°C et 95°C, une coupe intermédiaire dont l'intervalle de distillation est compris entre 95°C et 150°C et une coupe lourde dont l'intervalle de distillation est compris entre 150°C et 250°C.

[0062] La teneur en soufre de l'essence légère, qui représente 38 % volume de l'essence totale, est de 210 ppm poids.

[0063] Les coupes intermédiaires et lourdes sont traitées sur un catalyseur HR306 de la société Procatalyse. Le catalyseur (20 ml) est d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2 % de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane. L'étape de désulfuration se fait à 300°C sous 35 bar avec un H₂/HC de 150 l/l et un VVh de 3 h⁻¹. Dans ces conditions de traitement les effluents obtenus après stripping de l'H₂S contiennent 1 ppm de soufre. Le mélange de ces deux coupes désulfurées avec la coupe la plus légère conduit à une essence contenant 81 ppm poids de soufre.

Tableau 1.

Soufre (ppm poids)	2000		
Oléfines (% volume)	30		
Aromatiques (%volume)	40		
Paraffine+Naphtènes (%volume)	30		
RON	91,0		
MON	81,1		
Densité	0,77		
	Distillation		
% Volume distillé	Température d'ébullition (°C)	Soufre (% poids cumulé)	Olefines (%poids cumulé)
0	35	0	0
10	55	0,8	21
30	85	2,1	52
50	120	7,5	77
70	155	20	92
90	200	49	99
100	240	100	100

Exemple 2 :

[0064] L'essence issue d'une unité de craquage catalytique dont les caractéristiques sont décrites dans l'exemple 1 est soumise à un traitement d'hydrogénation des dioléfinés dans des conditions où les composés légers soufrés présents dans la charge sont en partie convertis en composés plus lourds (étapes a1 et a2 simultanées).

Ce traitement est réalisé dans un réacteur fonctionnant en continu et en courant ascendant. Le catalyseur est à base de nickel et de molybdène (catalyseur HR945 commercialisé par la société procatalyse). Le catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane. La réaction est conduite à 160°C sous une pression totale de 1,3 MPa, avec une vitesse spatiale de 6 h⁻¹. Le rapport H₂/charge, exprimé en litre d'hydrogène par litre de charge et de 10.

L'essence est ensuite séparée en deux coupes, l'une présentant un intervalle de distillation entre 35°C et 80°C et représentant 29 % volume et l'autre distillant entre 80°C et 240°C représentant 71 % volume de la coupe essence. La teneur en soufre de l'essence légère est de 22 ppm poids.

L'essence lourde est soumise à une hydrodésulfuration sur un enchaînement de catalyseurs en réacteur tubulaire isotherme. Le premier catalyseur (catalyseur A, étape c1) est obtenu par imprégnation « sans excès de solution » d'une alumine de transition, se présentant sous forme de billes, de surface spécifique de 130 m²/g et de volume poreux de 0,9 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du cobalt sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500°C. La teneur en cobalt et en molybdène de cette échantillon est de 3 % de CoO et 10 % de MoO₃.

Le second catalyseur (catalyseur B, étape c2) est préparé à partir d'une alumine de transition de 140 m²/g se présentant sous forme de billes de 2 mm de diamètre. Le volume poreux est de 1 ml/g de support. 1 kilogramme de support est imprégné par 1 litre de solution de nitrate de nickel. Le catalyseur est ensuite séché à 120°C et calciné sous courant d'air à 400°C pendant une heure. La teneur en nickel du catalyseur est de 20 % poids.

25 ml de catalyseur A, et 50 ml de catalyseur B, sont placés dans un même réacteur d'hydrodésulfuration, de manière à ce que la charge à traiter (fraction lourde) rencontre tout d'abord le catalyseur A (étape c1) puis le catalyseur B (étape c2). Une zone de prélèvement de l'effluent issu de l'étape c1 est prévue entre les catalyseur A et B. Les catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane.

[0065] Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : VVH = 1,33 h⁻¹ par rapport à l'ensemble du lit catalytique H₂/HC = 360 l/l, P = 1,8 MPa. La température de la zone catalytique comprenant le catalyseur A est de 260°C, la température de la zone catalytique contenant le catalyseur B est de 350°C. Le produit obtenu contient 19 ppm de soufre.

Le produit désulfuré est recombinaisonnée à l'essence légère. La mesure de la teneur en soufre de l'essence ainsi obtenue conduit à une teneur de 20 ppm poids. Elle présente un RON de 88,1 et un MON de 79,6 soit une perte de (RON+MON)/2 par rapport à la charge de 2,2 point. La teneur en oléfine de cette essence est de 22 % vol.

Exemple 3 (selon l'invention) :

[0066] L'essence issue d'une unité de craquage catalytique dont les caractéristiques sont décrites dans l'exemple 1 est soumise à un traitement d'hydrogénation des dioléfinés dans des conditions où les composés légers soufrés présents dans la charge sont en partie convertis en composés plus lourds (étapes a1 et a2 simultanées).

Ce traitement est réalisé dans un réacteur fonctionnant en continu et en courant ascendant. Le catalyseur est à base de nickel et de molybdène (catalyseur HR945 commercialisé par la société procatalyse). Le catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2 % de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane. La réaction est conduite à 160°C sous une pression totale de 1,3 MPa, avec une vitesse spatiale de 6 h⁻¹. Le rapport H₂/charge, exprimé en litre d'hydrogène par litre de charge et de 10.

L'essence est ensuite séparée en quatre coupes:

- l'une présentant un intervalle de distillation entre 35°C et 80°C et représentant 28 % vol et présentant une teneur en soufre de 20 ppm poids;
- une deuxième coupe distillant entre 80°C et 95°C et représentant 10 % volume de l'essence de départ et contenant 250 ppm poids de soufre;
- une troisième coupe distillant entre 95°C et 150°C, représentant 30 % volume de l'essence de départ et contenant 1000 ppm poids de soufre. Le RON et le MON de cette coupe sont respectivement de 90 et 79.
- une quatrième coupe distillant entre 150°C et 240°C représentant 32 % volume de l'essence de départ et contenant 4600 ppm poids de soufre.

[0067] L'essence lourde et mélangée à la deuxième coupe et est soumise à une hydrodésulfuration sur un enchaînement de catalyseurs en réacteur tubulaire isotherme. Le premier catalyseur (catalyseur A, étape c) est obtenu par imprégnation « sans excès de solution » d'une alumine de transition, se présentant sous forme de billes, de surface spécifique de 130 m²/g et de volume poreux de 0,9 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du cobalt sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500°C. La teneur en cobalt et en molybdène de cette échantillon est de 3 % de CoO et 10 % de MoO₃.

Le second catalyseur (catalyseur B, étape d) est préparé à partir d'une alumine de transition de 140 m²/g se présentant sous forme de billes de 2 mm de diamètre. Le volume poreux est de 1 ml/g de support. 1 kilogramme de support est imprégné par 1 litre de solution de nitrate de nickel. Le catalyseur est ensuite séché à 120°C et calciné sous courant d'air à 400°C pendant une heure. La teneur en nickel du catalyseur est de 20 % poids.

25 ml de catalyseur A, et 50 ml de catalyseur B, sont placés dans un même réacteur d'hydrodésulfuration, de manière à ce que la charge à traiter (fraction lourde) rencontre tout d'abord le catalyseur A (étape c) puis le catalyseur B (étape d). Une zone de prélèvement de l'effluent issu de l'étape c est prévue entre les catalyseurs A et B. Les catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane.

[0068] Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : VVH = 1,33 h⁻¹ par rapport à l'ensemble du lit catalytique H₂/HC = 360 l/l, P = 1,8 MPa. La température de la zone catalytique comprenant le catalyseur A est de 260°C, la température de la zone catalytique contenant le catalyseur B est de 350°C. Le produit obtenu contient 37 ppm de soufre.

[0069] La troisième coupe est traitée sur un catalyseur HR306 de la société Procatalyse. Le catalyseur (20 ml) est d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane. L'étape de désulfuration se fait à 300°C sous 3,5 MPa avec un H₂/HC de 150 l/l et un VVH de 3 h⁻¹. Dans ces conditions de traitement l'effluent obtenu après stripping de l'H₂S contient moins de 1 ppm de soufre. La teneur en oléfine est de 0,9 % volume et les valeurs d'octane sont de 68,7 pour le RON et 68,3 pour le MON. L'essence obtenue est ensuite traitée sur un catalyseur de reformage CR201 commercialisée par la société Procatalyse. Le catalyseur (30 ml) est d'abord réduite à 500°C sous courant d'hydrogène avant utilisation. Le traitement de reformage se fait à 470°C sous une pression de 7 bar. Le rapport H₂/HC est de 500 l/l. La VVH est de 2 h⁻¹.

L'effluent est stabilisé par élimination des composés ayant moins de 5 atomes de carbone. Le reformat obtenu, qui représente 86 % de la fraction de l'essence traitée, présente une teneur en soufre inférieure à 1 ppm poids, un RON de 97 et un MON de 86.

[0070] Les fractions issues des différentes coupes traitées sont remélangées. La teneur en soufre est de 20 ppm poids. La valeur moyenne (RON+MON)/2 de l'essence totale désulfurée a augmenté de 1,3 points par rapport à celle de l'essence de départ. De plus, l'hydrogène produit lors de l'étape de reformage catalytique peut être utilisé pour les sections réactionnelles d'hydrotraitement ce qui est un avantage évident du procédé.

Revendications

1. Procédé de production d'essence à faible teneur en soufre à partir d'une charge contenant du soufre comprenant au moins les étapes suivantes:

a1) au moins une hydrogénation sélective des dioléfinés et des composés acétyléniques contenus dans la charge,

b) au moins une séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape a1 en au moins trois fractions, une fraction légère pratiquement dépourvue de soufre et contenant les oléfines les plus légères, une fraction lourde dans laquelle la majeure partie des composés soufrés initialement présents dans l'essence initiale est concentrée, et au moins une fraction intermédiaire présentant une teneur en oléfines et en aromatiques relativement faibles,

c1) au moins un traitement de l'essence lourde séparée à l'étape b sur un catalyseur permettant de décomposer ou d'hydrogéner au moins partiellement les composés soufrés insaturés,

d) au moins une étape de désulfuration et déazotation d'au moins une fraction intermédiaire, suivie d'un reformage catalytique.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre au moins une étape a2 située avant l'étape b et visant à augmenter le poids moléculaire des produits soufrés légers présents dans la charge et/ou l'effluent de l'étape a1.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 comprenant en outre une étape c2 de traitement de l'effluent de

l'étape c1 sur un catalyseur qui permet de décomposer les composés soufrés.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le catalyseur de l'étape c2 permet en outre de limiter l'hydrogénation des oléfines à moins de 20 % en volume.

5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant en outre une étape e de mélange d'au moins deux fractions dont au moins une a été désulfurée à l'étape c1 et éventuellement c2 et/ou à l'étape d.

10

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel une partie d'au moins une fraction intermédiaire obtenue à l'étape b est mélangée à la fraction lourde issue de l'étape b avant l'étape c1.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel une partie d'au moins une fraction intermédiaire obtenue à l'étape b est mélangée à l'effluent de l'étape c1.

15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape d de désulfuration et déazotation est accompagnée d'une hydrogénation totale des oléfines.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la charge est une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.

20

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'étape b comprend une séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape a1 en quatre fractions : une fraction légère, une fraction lourde et deux fractions intermédiaires, et dans lequel une des fractions intermédiaires est traitée à l'étape d et l'autre mélangée à la fraction lourde séparée à l'étape b puis traitée à l'étape c1 et/ou c2.

25

30

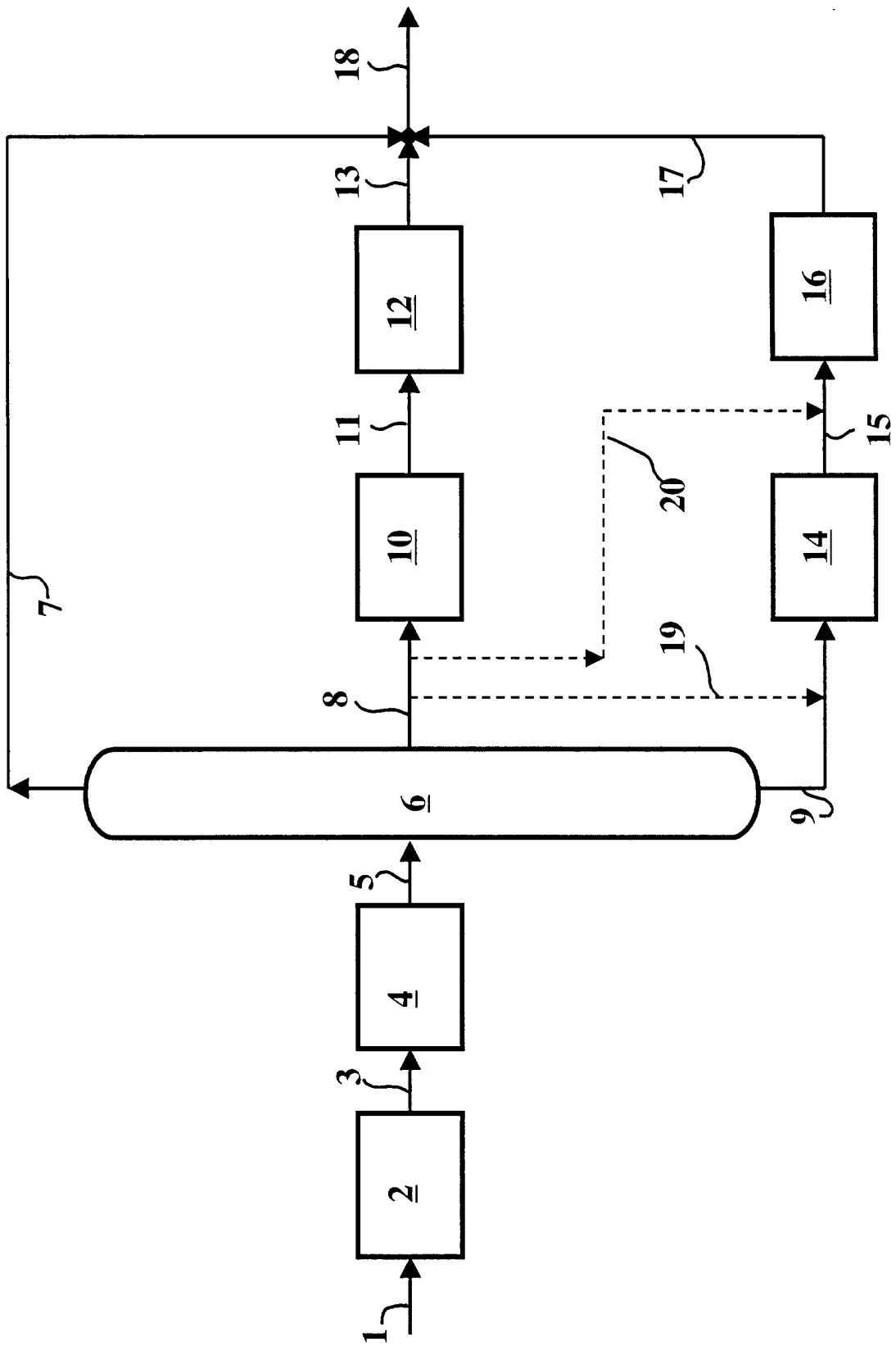
35

40

45

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 01 40 0669

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 725 126 A (MITSUBISHI OIL CO) 7 août 1996 (1996-08-07) * le document en entier *	1-10	C10G69/00 C10G65/00
D,A	US 4 131 537 A (WINTER WILLIAM E ET AL) 26 décembre 1978 (1978-12-26) * le document en entier *	1-10	
D,A	US 5 290 427 A (FLETCHER DAVID L ET AL) 1 mars 1994 (1994-03-01) * le document en entier *	1-10	
D,A	US 3 691 066 A (CARRUTHERS JOHN ET AL) 12 septembre 1972 (1972-09-12) * le document en entier *	1-10	
D,A	EP 0 832 958 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 1 avril 1998 (1998-04-01) * le document en entier *	1-10	
D,A	FR 2 720 754 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 8 décembre 1995 (1995-12-08) * le document en entier *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	WO 97 03150 A (MEERN BV ENGELHARD DE ; REESINK BERNARD HENDRIK (NL)) 30 janvier 1997 (1997-01-30) * le document en entier *	1-10	C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18 juin 2001	Examineur Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 0669

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-06-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0725126 A	07-08-1996	JP 8209154 A	13-08-1996
		CA 2168720 A	04-08-1996
		DE 69609640 D	14-09-2000
		DE 69609640 T	12-04-2001
		SG 52231 A	28-09-1998
US 4131537 A	26-12-1978	DE 2843347 A	12-04-1979
		GB 2004910 A, B	11-04-1979
		JP 54088903 A	14-07-1979
US 5290427 A	01-03-1994	US 5346609 A	13-09-1994
		US 5409596 A	25-04-1995
		AU 661863 B	10-08-1995
		AU 2465292 A	16-03-1993
		CA 2113810 A	16-02-1993
		DE 69223809 D	05-02-1998
		DE 69223809 T	23-04-1998
		EP 0641375 A	08-03-1995
		JP 2788348 B	20-08-1998
		JP 6509830 T	02-11-1994
		US 5318690 A	07-06-1994
		US 5360532 A	01-11-1994
		US 5391288 A	21-02-1995
		WO 9304146 A	04-03-1993
		US 5411658 A	02-05-1995
		US 5401389 A	28-03-1995
		US 5500108 A	19-03-1996
		US 5510016 A	23-04-1996
		US 5503734 A	02-04-1996
		US 5643441 A	01-07-1997
		US 5348641 A	20-09-1994
		US 5413696 A	09-05-1995
		US 5352354 A	04-10-1994
		US 5407559 A	18-04-1995
		US 5413697 A	09-05-1995
		US 5308471 A	03-05-1994
		US 5413698 A	09-05-1995
		US 5362376 A	08-11-1994
		US 5326462 A	05-07-1994
		US 5298150 A	29-03-1994
		US 5320742 A	14-06-1994
		US 5326463 A	05-07-1994
		US 5399258 A	21-03-1995
US 3691066 A	12-09-1972	BE 756546 A	23-03-1971
		CA 938574 A	18-12-1973

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 0669

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier Informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-06-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3691066 A		CS 182762 B	31-05-1978
		DE 2046170 A	25-03-1971
		DK 137281 B	13-02-1978
		FR 2062962 A	02-07-1971
		GB 1301477 A	29-12-1972
		JP 50028083 B	12-09-1975
		NL 7013914 A	25-03-1971
		NO 127975 B	10-09-1973
		SE 372034 B	09-12-1974
		ZA 7006112 A	27-05-1971
EP 0832958 A	01-04-1998	FR 2753717 A	27-03-1998
		JP 10102070 A	21-04-1998
		US 6007704 A	28-12-1999
FR 2720754 A	08-12-1995	DE 69514957 D	16-03-2000
		DE 69514957 T	12-10-2000
		EP 0685552 A	06-12-1995
		ES 2144587 T	16-06-2000
WO 9703150 A	30-01-1997	AT 184910 T	15-10-1999
		CA 2223651 A	30-01-1997
		DE 69604407 D	28-10-1999
		DE 69604407 T	11-05-2000
		DK 840772 T	10-04-2000
		EP 0840772 A	13-05-1998
		ES 2140106 T	16-02-2000
		GR 3032201 T	27-04-2000
		JP 11508939 T	03-08-1999

EPO FORM P0450

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82