

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/068209 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 29/20 (2006.01) C10G 45/38 (2006.01)
C10G 45/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052270

(22) Date de dépôt international :
26 septembre 2013 (26.09.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12/02891 29 octobre 2012 (29.10.2012) 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 Maréchal Foch, F-78400 Chatou (FR). LARGETEAU, Delphine; 5519 Feagan Street, Houston, Texas TX 77007 (US). NOCCA, Jean-Luc; 1714 Cottage Landing, Houston, TEXAS 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, SA, 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,

[Suite sur la page suivante]

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

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UNE ESSENCE A BASSE TENEUR EN SOUFRE

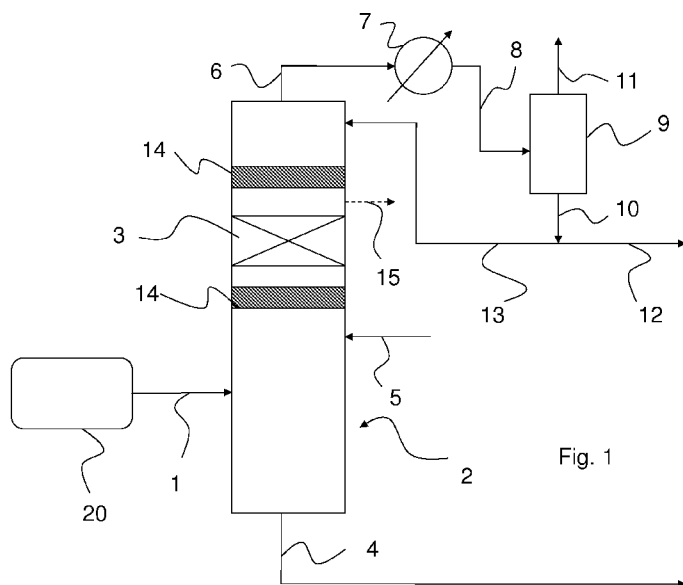


Fig. 1

(57) Abstract : The present invention relates to a process for treating a petrol comprising diolefins, olefins and sulphur-containing compounds including mercaptans, which consists of a step of treating the petrol in a distillation column (2) comprising at least one reaction zone (3) including at least one catalyst which makes it possible to carry out the addition of the mercaptans to the olefins contained in the petrol distilling towards the top of the catalytic column.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans, consistant en une étape de traitement de l'essence dans une colonne de distillation (2) comprenant au moins une zone réactionnelle (3) incluant au moins un catalyseur permettant de réaliser l'addition des mercaptans sur les oléfines contenus dans l'essence distillant vers la tête de la colonne catalytique.

WO 2014/068209 A1



TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, **Publiée :**

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).

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

PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE ESSENCE A 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
5 une fraction légère de cette essence à très basse teneur en soufre tout en préservant l'indice d'octane et en convertissant préférentiellement les dioléfines en oléfines.

Etat de la technique

La production d'essences reformulées répondant aux nouvelles normes environnementales
10 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
15 (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.

L'hydrotraitement (hydrodésulfuration) de la charge envoyée au craquage catalytique
20 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 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.

25

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
30 saturation des oléfines au cours de l'hydrotraitement.

Le document 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
35 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 document FR 2 785 908, il est enseigné l'intérêt de fractionner l'essence en une
5 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.

10 Le document US 5 510 568 décrit un procédé d'élimination des mercaptans d'une charge hydrocarbures à l'aide d'une colonne de distillation catalytique. Le catalyseur utilisé est un catalyseur supporté à base d'un métal du groupe VIII sur lequel s'effectue une réaction de thioéthérification par addition des mercaptans sur les dioléfines. Or, l'H₂S et les mercaptans
15 sont connus pour être des inhibiteurs de ce type de catalyseur, notamment lorsque le métal du groupe VIII est le palladium. Ce procédé n'est donc pas adapté pour traiter des essences à teneur en soufre élevée ce qui est généralement le cas des essences de craquage catalytique.

On connaît également le document US 6 440 299 qui divulgue un procédé d'élimination des
20 mercaptans d'une charge hydrocarbure 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 s'effectue une réaction de thioéthérification par addition des mercaptans sur les dioléfines. Comme illustré dans l'exemple de ce brevet, le procédé
25 permet difficilement d'obtenir 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
30 plus élevée à iso-point de coupe essence légère ne peut se faire qu'en augmentant la pression de la colonne. Cette augmentation est cependant limitée par le design de la colonne. L'autre solution qui consiste à 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 favorise la récupération des mercaptans légers non convertis dans la fraction légère.

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.

10 **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, consistant en une étape de traitement de l'essence en présence d'hydrogène dans une colonne de distillation (2) comprenant au moins une zone réactionnelle (3) incluant au moins un catalyseur, le catalyseur étant sous forme sulfure et comprenant un support, au moins un élément sélectionné dans le groupe VIII et au moins un élément sélectionné dans le groupe VIb du tableau périodique des éléments, la teneur en élément du groupe VIII étant comprise entre 1 et 30% en poids d'oxyde par rapport au poids total du catalyseur, la teneur en élément du groupe VIB étant comprise entre 1 et 30% poids d'oxyde par rapport au poids total du catalyseur, dans lequel :

- on injecte l'essence dans la colonne de distillation à un niveau situé en dessous de la zone réactionnelle (3) de sorte à séparer en un point situé au dessus de la zone réactionnelle une essence légère désulfurée et en fond de la colonne une essence lourde comprenant la majorité des composés soufrés et;

- on met en contact l'essence distillant en tête de la colonne catalytique avec le catalyseur de la zone réactionnelle (3) et de l'hydrogène de manière à fournir l'essence légère désulfurée.

Le procédé selon l'invention met ainsi en œuvre une étape dans laquelle les composés soufrés du type mercaptan (R-SH) qui sont présents dans la fraction d'essence légère sont transformés en composés soufrés plus lourds par réaction avec les oléfines de ladite fraction en présence d'un catalyseur ayant les caractéristiques mentionnées ci-dessus. Cette réaction de démercaptisation selon l'invention s'effectue:

- principalement par addition directe sur la double liaison pour produire des sulfures au dont la température plus élevée que le point de coupe;
- soit, mais de façon minoritaire, par une voie hydrogénolysante: l'hydrogène présent dans le réacteur produit, par contact avec un mercaptan, de l' H_2S qui va ensuite s'additionner sur la double liaison d'une oléfine pour former un mercaptan plus lourd que l'on retrouve dans l'essence lourde en fond de la colonne de distillation.

La conversion des mercaptans est très élevée (>90% et très souvent >95%) car les réactions de démercaptisation s'effectuent sélectivement sur les oléfines qui sont présentes à des teneurs très élevées dans la charge.

L'efficacité de la conversion des mercaptans est liée à la présence d'un ratio mercaptans/oléfines dans la fraction légère très favorable pour la réaction de démercaptisation. En effet les mercaptans qui distillent en tête de colonne catalytique sont accompagnés des oléfines les plus volatiles de la charge. Ces oléfines les plus volatiles sont généralement des oléfines courtes, c'est à dire avec un nombre de carbones généralement compris entre 4 et 6, voire 7, qui sont des oléfines très réactives pour les réactions de démercaptisation. Le procédé selon l'invention permet donc de concentrer au niveau du lit catalytique les réactifs de la réaction de démercaptisation et ainsi de favoriser avantageusement la cinétique.

Il est à souligner qu'en cas de présence d' H_2S dans la charge, celui-ci est converti en mercaptan par addition sur les oléfines grâce au catalyseur et aux conditions sélectionnées. Les mercaptans ainsi produits peuvent être également convertis en sulfures en réagissant de nouveau avec des oléfines. Cette transformation de l' H_2S éventuellement présent est avantageuse dans la mesure où elle permet d'éviter l'entraînement d' H_2S en tête avec la fraction d'essence légère.

La conversion de l' H_2S en mercaptans lourds ou en sulfures et qui sont évacués avec la fraction lourde, assure une très basse teneur en soufre dans 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 presque à 100%.

Les réactions de démercaptisation s'effectuent sur un catalyseur sulfuré comprenant au moins un élément 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 élément du

groupe VIb (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt, et en particulier le nickel. L'élément du groupe VIb est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène, et de manière très préférée le molybdène. De façon très préférée, le catalyseur comprend du nickel et du 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 catalyseur mis en œuvre dans la colonne de distillation réalise également une hydrogénation sélective des composés hautement insaturés (dioléfines et acétyléniques principalement).

L'hydrogénation sélective des dioléfines légères qui sont entraînées avec l'essence distillant en tête de la colonne s'effectue par contact avec de l'hydrogène sur le catalyseur selon l'invention.

Cette réaction est toute spécialement importante lorsque la coupe légère de l'essence est utilisée comme charge d'une unité d'éthérification (type TAME par exemple) ou est envoyée directement au pool essence car ces composés hautement insaturés sont des précurseurs de gommes.

Un avantage du procédé selon l'invention est de limiter la consommation d'hydrogène mis en œuvre car le procédé ne vise qu'à hydrogéner les dioléfines légères distillant en tête de la colonne.

Un autre avantage du procédé selon l'invention tient au fait que l' H_2S n'est pas un inhibiteur du catalyseur mis en œuvre dans la présente invention, ce qui est un avantage lorsque la charge à traiter contient même de faibles teneurs en H_2S .

De plus, le catalyseur mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est particulièrement sélectif par rapport à l'hydrogénation des oléfines: les dioléfines présentes sur le lit catalytique sont hydrogénées préférentiellement par rapport aux oléfines. Ainsi il n'y a pas

de phénomène de compétition entre la réaction d'hydrogénation des dioléfines et la réaction d'addition des mercaptans sur les oléfines.

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

Le rapport molaire entre l'élément du groupe VIII et l'élément du groupe VIb du catalyseur
10 mise en œuvre dans le procédé est de préférence compris entre 0,6 et 3 mol/mol.

De préférence l'élément du groupe VIII est le nickel ou le cobalt et l'élément du groupe VIb est le molybdène ou le tungstène. De manière très préférée, l'élément du groupe VIII est le nickel et l'élément du groupe VIb est le molybdène.

La teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIb est généralement comprise entre 1 et
15 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur et la teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur

Dans un mode de réalisation près préféré, le catalyseur présente une teneur en oxyde de nickel du catalyseur comprise entre 4% et 12% poids et une teneur en oxyde de molybdène
20 est comprise entre 6% et 18% poids par rapport au poids total de catalyseur.

Le support du catalyseur est choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, seul ou en mélange.

Selon un mode de réalisation alternatif, le procédé comprend une étape d'isomérisation des
25 oléfines, contenues dans l'essence légère distillant en tête de la colonne de distillation, dont la double liaison est en position externe, en un isomère dont la double liaison est en position interne. Cette réaction est effectuée par mise en contact de ladite essence légère avec un catalyseur, disposé au dessus ou en dessous de la zone catalytique, qui comprend au moins un élément du groupe VIII déposé sur un support poreux. Par exemple le support poreux du
30 catalyseur d'isomérisation est sélectionné parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, seul ou en mélange et le métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel et le palladium.

Description détaillée de l'invention

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

Ce procédé permet d'obtenir in fine une fraction légère dont la teneur en soufre et en dioléfines a été abaissée sans diminution importante de la teneur en oléfines ou de l'indice d'octane et ce même pour des taux de conversion élevés, et ceci sans qu'il ne soit
10 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.
15

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
20 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 avantage, 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
30 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 telle que par exemple des essences provenant d'unité de craquage catalytique, de cokéfaction, de viscoréduction ou de vapocraquage ou des essences de "distillation directe" qui ont été co-traitées avec une essence oléfinique, de préférence une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique. Les essences aptes à être traitées par le procédé ont une gamme de points d'ébullition qui 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, par exemple 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 dioléfiniques, entre 20% et 50% poids d'oléfiniques, 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.

Description du procédé

Le 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 en au moins deux coupes, à savoir une coupe dite "légère" désulfurée dont la gamme des points

d'ébullition s'étend typiquement depuis environ le point initial de la charge 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 depuis environ le point final de la coupe essence légère jusqu'à environ le point final de la charge à traiter. La coupe dite

5 "lourde" renferme la quasi-totalité des composés soufrés lourds initialement présents dans la charge à traiter et les composés soufrés (principalement des sulfures) issus de la réaction de démercaptisation.

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

10 comprend l'hydrogène et des hydrocarbures légers, i.e. les hydrocarbures dont la température d'ébullition est inférieure au point de coupe choisi.

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

15 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

20 profil thermique permet d'avoir des cinétiques réactionnelles stables puisqu'elles sont isothermes sur chaque étage de séparation.

Typiquement les mercaptans qui peuvent réagir sur les oléfines en présence du catalyseur sont les suivants (liste non exhaustive): méthyl mercaptan, le mercaptan éthylique, n-propyl

25 mercaptan et l'iso-propyl mercaptan.

La réaction de démercaptisation s'effectue sur un catalyseur comprenant au moins un élément 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 élément du groupe VIb

30 (groupe 6 de la nouvelle classification périodique Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996) et un support. L'élément du groupe VIII est choisi de préférence parmi le nickel et le cobalt et de manière très préférée est le nickel. L'élément du groupe VIb est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène et de manière très préférée est le molybdène.

La teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIb est comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur et la teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIII est comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur.

Le support du catalyseur est de préférence choisi parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, seul ou en mélange. 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 comprend ainsi généralement:

- un support constitué d'alumine gamma ou delta de surface spécifique comprise entre 70 m²/g et 350 m²/g;
- une teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIb comprise entre 1 et 30 % poids par rapport au poids total du catalyseur;
- une teneur en poids d'oxyde de l'élément 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 est compris entre 0,6 et 3 mol/mol;

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

- un support constitué d'alumine gamma de surface spécifique comprise entre 180 m²/g et 270 m²/g
- la teneur en poids d'oxyde de l'élément 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 de l'élément 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;
- un taux de sulfuration des métaux constituant ledit catalyseur au moins égal à 60%;

- le rapport molaire entre le métal non noble 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 mode de réalisation préféré de l'invention correspond à la mise en œuvre d'un catalyseur
5 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%.

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

Après introduction des éléments des groupes VIII et VIb, et éventuellement une mise en
15 forme du catalyseur, celui-ci subi un traitement d'activation. Ce traitement a généralement
pour but de transformer les précurseurs moléculaires des éléments 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
20 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,
25 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 (DMS) sont des précurseurs d'H₂S couramment
30 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.

Selon l'invention, le catalyseur mis en œuvre dans la section réactionnelle peut se trouver à l'origine sous forme d'extrudés de petit diamètre ou de sphères. Le catalyseur doit présenter dans la colonne 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.

L'essence distillant en tête de la colonne est mise en contact avec le catalyseur et de l'hydrogène dans la zone catalytique de la colonne 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.

L'hydrogène nécessaire à la mise en œuvre du procédé peut être injecté directement dans la colonne catalytique en un point situé en dessous de la zone réactionnelle. De façon alternative, l'hydrogène est mélangé avec l'essence à traiter avant son injection dans la colonne de distillation

Dans la section réactionnelle, le rapport molaire hydrogène/dioléfines est généralement compris entre 1 et 10 mol/mol. Il est cependant préférable d'opérer qu'en présence d'un faible excès d'hydrogène par rapport aux dioléfinés afin d'éviter une hydrogénation des oléfines et assurer un bon indice d'octane.

Selon un mode de réalisation préféré, on effectue un recyclage de l'hydrogène en excès qui est entraîné avec l'essence légère désulfurée. Par exemple, l'essence légère est dans un premier temps refroidie et ensuite envoyée dans un ballon séparateur d'où l'on sépare une essence désulfurée appauvrie en hydrogène en fond du ballon et de l'hydrogène en tête du ballon. L'hydrogène ainsi récupéré est soit injecté directement dans la colonne de distillation catalytique ou est injecté avec l'hydrogène d'appoint ou éventuellement est mélangé à la charge à traiter avant que celle-ci ne soit envoyée dans la colonne de distillation catalytique.

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 encore plus 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.

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.

Selon un autre mode de réalisation préféré, on dispose soit au dessus ou soit entre la zone réactionnelle et le point d'injection de l'essence à traiter un lit catalytique supplémentaire comportant un catalyseur d'isomérisation des oléfines qui comprend au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support poreux. Le support poreux de ce catalyseur peut être
5 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. Le métal du groupe VIII peut être choisi parmi le nickel et le palladium. Si le métal est du palladium, il est de préférence présent seul et à une teneur en
10 poids de palladium par rapport au poids total de catalyseur (% Pd métal) comprise entre 0,1 et 2%.

La finalité d'un tel catalyseur est de promouvoir les réactions d'isomérisation des oléfines dont la double liaison est en position externe en un isomère dont la double liaison est en position interne. Un tel traitement supplémentaire permet d'améliorer l'indice d'octane de la
15 coupe légère.

Selon un mode de réalisation particulier, la colonne de distillation est configurée pour fonctionner comme un dépentaniseur, c'est-à-dire que la colonne est mise en œuvre de sorte à séparer en tête de la colonne une essence légère comprenant des hydrocarbures
20 ayant au plus cinq atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la colonne de distillation est configurée pour fonctionner comme un déhexaniseur, c'est-à-dire que la colonne est mise en œuvre de sorte à séparer en tête de la colonne une essence légère comprenant des hydrocarbures ayant au
25 plus six atomes de carbone.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après en se référant à la figure 1 qui représente un schéma de principe du procédé selon l'invention.

30

En référence à la figure 1, la charge à traiter par le procédé selon l'invention peut être issue par exemple d'une unité 20 de craquage catalytique, de cokéfaction, de viscoréduction ou de vapocraquage. Comme montré sur la figure 1, la charge qui est extraite de l'unité 20 est directement traité par le procédé selon l'invention.

La charge d'essence est envoyée par la conduite 1 dans une colonne de distillation catalytique 2. La colonne de distillation catalytique comprend une zone catalytique 3 qui comprend un lit de catalyseur tel que décrit plus haut, permettant de catalyser la réaction d'addition de mercaptans sur des oléfines présentes dans la charge à traiter. La zone catalytique 3 est positionné au dessus du point d'injection de l'essence à traiter. En fonctionnement, la colonne de distillation 3 permet d'effectuer une séparation de ladite charge en au moins deux coupes essences. Une première coupe dite "coupe légère" distille vers le haut de la colonne et une second coupe dite "coupe lourde" est soutirée en fond de colonne par la conduite 4.

- 10 L'essence légère qui distille en tête de la colonne rencontre le lit catalytique de la zone réactionnelle 3 et est mis en contact avec le catalyseur de démercaptisation. La réaction de démercaptisation est réalisée en présence d'hydrogène qui est apporté par la conduite 5 qui débouche dans la colonne catalytique 2 à un niveau situé de préférence en dessous de la zone catalytique 3. De façon alternative, la conduite 5 débouche dans la zone catalytique 3.
- 15 Il est également possible d'injecter l'hydrogène en mélange avec la charge à traiter, par exemple au niveau de la conduite 1.

La colonne catalytique 2 est configurée et réglée de manière à récupérer en tête de ladite colonne 2, i.e. au dessus de la zone catalytique 3 au moins une fraction d'essence légère désulfurée. En effet les composés soufrés légers, par exemple du type mercaptans en C1-
20 C3, sont transformés en sulfure par réaction avec les oléfines présentes dans la charge initiale. Les composés sulfures ainsi générés, étant de poids moléculaire supérieur au mercaptan correspondant de départ sont entraînés dans la fraction d'essence lourde vers le fond de la colonne 2.

L'essence légère désulfurée est soutirée en tête de la colonne par la conduite 6 et refroidie
25 au moyen d'un train d'échangeur de chaleur 7. L'essence légère refroidie est ensuite transférée grâce à la conduite 8 dans un séparateur gaz/liquide 9. Un effluent gaz contenant les composés incondensables, principalement l'hydrogène, est soutiré en tête du séparateur par la conduite 11 tandis que la fraction liquide d'essence légère désulfurée est soutirée en fond par la ligne 10. Une partie de l'essence légère désulfurée sert par exemple à alimenter
30 le pool essence (via la conduite 12) et une autre partie est retournée dans la colonne de distillation 2 pour assurer un reflux de la distillation.

Par ailleurs de façon concomitante à la réaction de démercaptisation, il se déroule au niveau de la zone catalytique 3 une réaction d'hydrogénation sélective des dioléfinés en oléfines

correspondantes étant donné que le catalyseur de démercaptisation présente également une activité en hydrogénation.

Selon un mode de réalisation et comme montré sur la figure 1, on effectue également un soutirage latéral de l'essence légère désulfurée qui distille en tête de la colonne via la ligne
5 15 (en pointillé). Cette fraction d'essence dite "intermédiaire" est, comme décrit plus haut, ensuite refroidie avant d'être traitée dans un séparateur gaz/liquide.

De manière préférée et comme représenté sur la figure 1, la colonne de distillation comprend en outre au moins un lit catalytique comprenant un catalyseur d'isomérisation des oléfines. Le catalyseur permet d'isomériser sélectivement les oléfines ayant une double
10 liaison en position interne en leur isomère à double liaison en position externe.

Exemple 1

Deux catalyseurs de formulation différente ont été testés afin d'identifier le meilleur candidat possible pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Les caractéristiques de ces
15 deux catalyseurs sont présentés dans le tableau suivant:

Catalyseur	1	2
Phase active	18% poids NiO	5,8% poids NiO / 6,5% poids MoO ₃
Support	Alumine delta Billes 2-4 mm	Alumine γ Billes 2-4 mm
Surface spécifique m ² /g	135	150

40 cm³ de chacun de ces catalyseurs sont chargés dans une unité pilote type lit fixe. Avant le début de l'essai, le catalyseur chargé est sulfuré pendant 4h à 350°C sous un mélange
20 constitué de n-heptane et de 4% poids de DMDS. Les autres conditions opératoires de la sulfuration sont:

- VVH = 2h⁻¹
- H₂/Charge à traiter = 400 NL/L
- P = 2,7 MPa

25

Les caractéristiques de la charge essence traitée et les conditions opératoires sur lesquelles les catalyseurs ont été évalués sont regroupées dans le tableau suivant:

Point initial (°C)	37
Point final (°C)	215
S charge (ppm S)	520
RSH charge (ppm S)	63
Oléfines charge (% poids)	33,4
Dioléfines charge (% poids)	0,64
T (°C)	160
P (MPa)	1,3
H ₂ /charge à traiter (NL/L)	15
VVH (h ⁻¹)	6

Les performances comparées des deux catalyseurs en hydrogénation des dioléfines, en conversion des oléfines et en conversion des mercaptans sont données dans le tableau suivant:

5

Catalyseur	1	2
Conversion dioléfines par hydrogénation (%)	53	82,2
Conversion oléfines par hydrogénation (%)	1,4	< 0,1
C1-C3 RSH dans l'effluent (ppm S)	12	2

Le catalyseur 2 présente ainsi une activité en conversion des mercaptans légers et en hydrogénation des dioléfines supérieure à celle du catalyseur 1. Le catalyseur 2 est de plus très sélectif car l'hydrogénation des oléfines sur le catalyseur 2 est faible par rapport à celle des dioléfines.

10

Exemple 2 (selon l'invention)

Une colonne de distillation catalytique de 5 cm de diamètre et 12 m de hauteur. La colonne est chargée avec un lit de 3 m de catalyseur qui est situé au dessus du point d'injection de l'essence. La charge utilisée est la même que celle des tests en lit fixe, les conditions opératoires sont les suivantes:

15

- Pression de tête: 0,9 MPa
- Température moyenne du lit catalytique: 130 °C
- H₂/charge à traiter = 2 NL/L
- Rendement du produit de tête: 25%

5

La coupe récupérée en tête de colonne après stabilisation de l'unité est analysée. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

S (ppm S)	6
RSH (ppm S)	4
Oléfines (% poids)	58,6
Dioléfines (ppm poids)	144

- 10 La coupe récupérée en tête possède une très basse teneur en soufre, inférieure à 10 ppm en soufre. De plus, une quantité importante des dioléfines de cette coupe légère a été convertie sur le lit catalytique sans conversion significative des oléfines.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une essence comprenant des dioléfines, des oléfines et des composés soufrés incluant des mercaptans, consistant en une étape de traitement
5 de l'essence en présence d'hydrogène dans une colonne de distillation (2) comprenant au moins une zone réactionnelle (3) incluant au moins un catalyseur, le catalyseur étant sous forme sulfure et comprenant un support constitué d'alumine gamma ou delta de surface spécifique comprise entre $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et $350 \text{ m}^2/\text{g}$, une teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIb comprise entre 1 et 30% poids
10 par rapport au poids total du catalyseur, une teneur en poids d'oxyde de l'élément 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, dans lequel :
 - 15 - on injecte l'essence dans la colonne de distillation à un niveau situé en dessous de la zone réactionnelle (3) de sorte à séparer en un point situé au dessus de la zone réactionnelle une essence légère désulfurée et en fond de la colonne une essence lourde comprenant la majorité des composés soufrés et;
- on met en contact l'essence distillant en tête de la colonne catalytique avec le
20 catalyseur de la zone réactionnelle (3) et de l'hydrogène de manière à fournir l'essence légère désulfurée.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'élément du groupe VIII est le nickel ou le cobalt.
25
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2 dans lequel l'élément du groupe VIb est le molybdène ou le tungstène.
4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'élément du groupe VIII est le nickel et
30 l'élément du groupe VIb est le molybdène.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la teneur en oxyde de nickel est comprise entre 4% et 12% poids et la teneur en oxyde de molybdène est comprise entre 6% et 18% poids par rapport au poids total de catalyseur.

- 5 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la colonne comprend en outre un lit catalytique disposé en dessous ou au dessus de la zone réactionnelle (3) et comprenant un catalyseur d'isomérisation des oléfines, ledit catalyseur d'isomérisation comprenant au moins un métal du groupe VIII déposé sur un support poreux.
- 10 7. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le support poreux du catalyseur d'isomérisation est sélectionné parmi l'alumine, l'aluminate de nickel, la silice, le carbure de silicium, seul ou en mélange et le métal du groupe VIII est choisi parmi le nickel et le palladium.
- 15 8. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le métal du groupe VIII est le palladium et la teneur en palladium exprimé en % poids de palladium métal par rapport au poids du catalyseur d'isomérisation est comprise entre 0,1 et 2%.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la colonne de distillation est mise en œuvre de manière à fournir une essence légère ayant au plus 5 atomes de carbone.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la colonne de distillation est mise en œuvre de manière à fournir une essence légère ayant au plus 6 atomes de carbone.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'essence à traiter est directement issue d'une unité de craquage catalytique, de cokéfaction, de viscoréduction ou de vapocraquage.
- 30

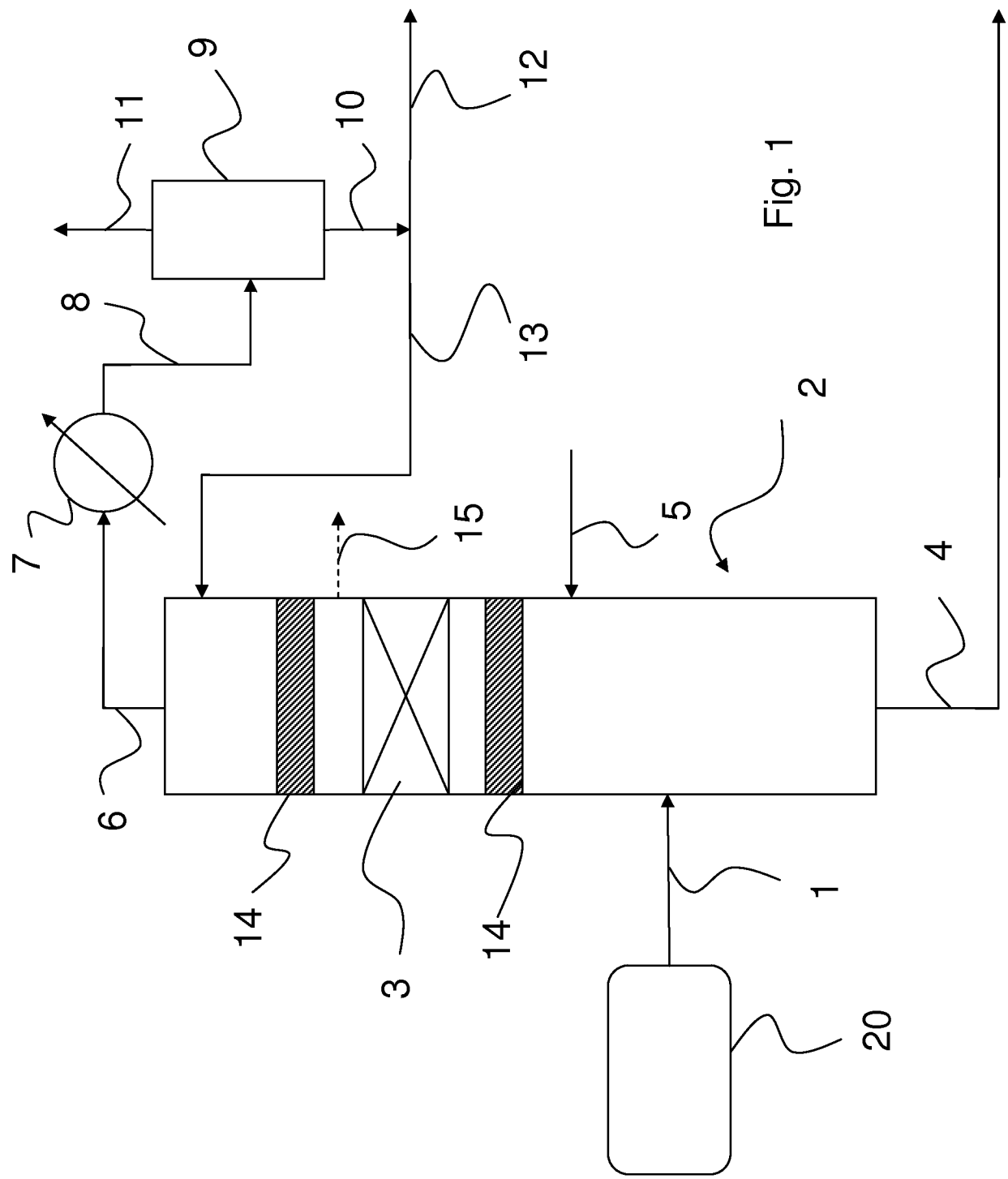


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G29/20 C10G45/32 C10G45/38
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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 895 417 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 June 2007 (2007-06-29)	1-11
Y	page 6, line 30 - page 7, line 12; claims 1,2,4,7,9; figure 1; examples 1,2	1-11
X	US 2009/223866 A1 (BHAN OPINDER KISHAN [US]) 10 September 2009 (2009-09-10) paragraphs [0023] - [0026], [0032], [0035], [0065], [0066]; claim 1; figure 2	1-11
X	US 2012/043260 A1 (PODREBARAC GARY G [US] ET AL) 23 February 2012 (2012-02-23) paragraphs [0038], [0043], [0044]; claim 15; figure 1	1-11
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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

24 January 2014

Date of mailing of the international search report

03/02/2014

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

Deurinck, Patricia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052270

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 2005/011811 A1 (DEAN CHRISTOPHER [SA]) 20 January 2005 (2005-01-20) paragraphs [0041], [0059], [0063]; claim 1; figure 1 -----	1-11
X	WO 97/03149 A1 (CHEMICAL RES & LICENSIN [US]) 30 January 1997 (1997-01-30) page 1, line 15 - line 24; claims 1,7; table 1 page 7, line 18 - line 25 page 7, line 37 - line 38 -----	1-11
Y	US 7 645 376 B2 (BOUCHY CHRISTOPHE [FR] ET AL) 12 January 2010 (2010-01-12) column 3, line 66 - column 4, line 10; claim 1 column 5, line 7 - line 16 column 7, line 40 - line 54 column 5, line 61 - line 62 column 5, line 37 - line 39 column 6, line 7 - line 14 column 5, line 28 - line 30 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2895417	A1	29-06-2007	FR 2895417 A1 29-06-2007
		US 2007170097	A1 26-07-2007

US 2009223866	A1	10-09-2009	NONE

US 2012043260	A1	23-02-2012	NONE

US 2005011811	A1	20-01-2005	BR PI0412067 A 05-09-2006
		EP 1660615	A2 31-05-2006
		JP 4505457	B2 21-07-2010
		JP 2007523965	A 23-08-2007
		US 2005011811	A1 20-01-2005
		WO 2005007777	A2 27-01-2005

WO 9703149	A1	30-01-1997	AU 6398496 A 10-02-1997
		CA 2226632	A1 30-01-1997
		CN 1189183	A 29-07-1998
		DE 69632135	D1 13-05-2004
		DE 69632135	T2 03-03-2005
		EP 0842242	A1 20-05-1998
		ES 2214544	T3 16-09-2004
		JP 3819030	B2 06-09-2006
		JP 2000505118	A 25-04-2000
		KR 100437965	B1 13-09-2004
		RU 2157399	C2 10-10-2000
		WO 9703149	A1 30-01-1997

US 7645376	B2	12-01-2010	BR PI0605370 A 16-10-2007
		CN 101024779	A 29-08-2007
		EP 1800748	A2 27-06-2007
		FR 2895416	A1 29-06-2007
		JP 2007177245	A 12-07-2007
		KR 20070066984	A 27-06-2007
		US 2007173674	A1 26-07-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052270

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G29/20 C10G45/32 C10G45/38 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 895 417 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 29 juin 2007 (2007-06-29)	1-11
Y	page 6, ligne 30 - page 7, ligne 12; revendications 1,2,4,7,9; figure 1; exemples 1,2	1-11
X	----- US 2009/223866 A1 (BHAN OPINDER KISHAN [US]) 10 septembre 2009 (2009-09-10) alinéas [0023] - [0026], [0032], [0035], [0065], [0066]; revendication 1; figure 2	1-11
X	----- US 2012/043260 A1 (PODBERARAC GARY G [US] ET AL) 23 février 2012 (2012-02-23) alinéas [0038], [0043], [0044]; revendication 15; figure 1 ----- -/-	1-11
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 janvier 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/02/2014
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 Deurinck, Patricia

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 2005/011811 A1 (DEAN CHRISTOPHER [SA]) 20 janvier 2005 (2005-01-20) alinéas [0041], [0059], [0063]; revendication 1; figure 1 -----	1-11
X	WO 97/03149 A1 (CHEMICAL RES & LICENSIN [US]) 30 janvier 1997 (1997-01-30) page 1, ligne 15 - ligne 24; revendications 1,7; tableau 1 page 7, ligne 18 - ligne 25 page 7, ligne 37 - ligne 38 -----	1-11
Y	US 7 645 376 B2 (BOUCHY CHRISTOPHE [FR] ET AL) 12 janvier 2010 (2010-01-12) colonne 3, ligne 66 - colonne 4, ligne 10; revendication 1 colonne 5, ligne 7 - ligne 16 colonne 7, ligne 40 - ligne 54 colonne 5, ligne 61 - ligne 62 colonne 5, ligne 37 - ligne 39 colonne 6, ligne 7 - ligne 14 colonne 5, ligne 28 - ligne 30 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052270

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2895417	A1	29-06-2007	FR 2895417 A1	29-06-2007
			US 2007170097 A1	26-07-2007

US 2009223866	A1	10-09-2009	AUCUN	

US 2012043260	A1	23-02-2012	AUCUN	

US 2005011811	A1	20-01-2005	BR PI0412067 A	05-09-2006
			EP 1660615 A2	31-05-2006
			JP 4505457 B2	21-07-2010
			JP 2007523965 A	23-08-2007
			US 2005011811 A1	20-01-2005
			WO 2005007777 A2	27-01-2005

WO 9703149	A1	30-01-1997	AU 6398496 A	10-02-1997
			CA 2226632 A1	30-01-1997
			CN 1189183 A	29-07-1998
			DE 69632135 D1	13-05-2004
			DE 69632135 T2	03-03-2005
			EP 0842242 A1	20-05-1998
			ES 2214544 T3	16-09-2004
			JP 3819030 B2	06-09-2006
			JP 2000505118 A	25-04-2000
			KR 100437965 B1	13-09-2004
			RU 2157399 C2	10-10-2000
			WO 9703149 A1	30-01-1997

US 7645376	B2	12-01-2010	BR PI0605370 A	16-10-2007
			CN 101024779 A	29-08-2007
			EP 1800748 A2	27-06-2007
			FR 2895416 A1	29-06-2007
			JP 2007177245 A	12-07-2007
			KR 20070066984 A	27-06-2007
			US 2007173674 A1	26-07-2007
