

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 312 661 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**21.05.2003 Bulletin 2003/21**(51) Int Cl.7: **C10G 65/12, C10G 49/00**(21) Numéro de dépôt: **02290433.8**(22) Date de dépôt: **22.02.2002**

(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: **12.11.2001 FR 0114594**(71) Demandeur: **Institut Francais du Petrole  
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Gueret, Christophe**  
**69560 St. Romain en Gal (FR)**

• **Marion, Pierre****92160 Anthony (FR)**• **Plain, Cécile****78100 Saint Germain en Laye (FR)**• **Bonnardot, Jérôme****78150 Le Chesnay (FR)**• **Benazzi, Eric****78400 Chatou (FR)**• **Martin, Olivier****78100 Saint Germain en Laye (FR)**

(54) **Procédé de conversion de fractions lourdes petrolières incluant un lit bouillonnant pour produire des distillats moyens de faible teneur en soufre**

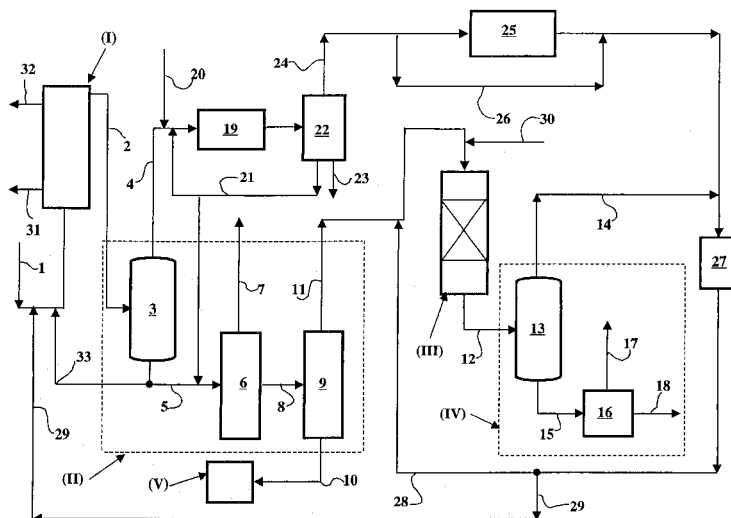
(57) L'invention concerne un procédé de traitement des charges pétrolières lourdes pour produire une coupe gazole ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm et le plus souvent 10 ppm qui comprend les étapes suivantes :

- hydrocraquage en lit bouillonnant de catalyseur,
- séparation du sulfure d'hydrogène, d'une coupe distillat incluant une fraction gazole et d'une fraction plus lourde que le gazole,
- hydrotraitement de ladite coupe distillat,

d) séparation d'une coupe gazole à moins de 50 ppm soufre.

Le procédé opérant avec de l'hydrogène d'appoint amené au niveau de l'étape c) et très avantageusement tout l'hydrogène d'appoint du procédé est introduit à l'étape c).

Avantageusement la fraction lourde est envoyée en craquage catalytique. L'invention concerne également une installation utilisable pour mettre en oeuvre ce procédé.



EP 1 312 661 A1

## Description

**[0001]** La présente invention concerne un procédé et une installation pour le traitement des charges lourdes hydrocarbonées contenant des impuretés soufrées. Elle concerne un procédé permettant de convertir au moins en partie une telle charge d'hydrocarbures, par exemple un distillat sous vide obtenu par distillation directe d'un pétrole brut, en gazole répondant aux spécifications 2005 en soufre c'est-à-dire ayant moins de 50 ppm de soufre, et en un produit plus lourd pouvant être avantageusement utilisé comme charge pour le craquage catalytique (tel que le craquage catalytique en lit fluide).

**[0002]** Jusqu'en 2000, la teneur en soufre autorisée dans le diesel était de 350 ppm. Or des valeurs drastiquement plus contraignantes sont attendues pour 2005 puisque cette teneur maximale va être réduite à 50 ppm. Le déposant a donc recherché un procédé permettant d'atteindre ce but. Ce faisant, il a constaté que le but a été largement dépassé puisque des teneurs inférieures à 20 ppm et même à 10 ppm ont été généralement obtenues.

**[0003]** Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement de charges pétrolières dont au moins 80 % pds bout au-dessus de 340°C, et contenant au moins 0,05 % pds de soufre, pour produire au moins une coupe gazole à teneur en soufre d'au plus 50 ppm pds, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) hydroconversion en lit bouillonnant d'un catalyseur d'hydroconversion au moins en partie amorphe fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, à une température de 300 - 550°C, une pression de 2-35 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 h<sup>-1</sup>-10 h<sup>-1</sup> et en présence de 50-5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge, la conversion nette en produits bouillant en-dessous de 360°C étant de 10-80 % pds,
- b) séparation à partir de l'effluent d'un gaz contenant de l'hydrogène, du sulfure d'hydrogène formé dans l'étape a) et d'une fraction plus lourde que le gazole,
- c) hydrotraitement, par contact avec au moins un catalyseur, d'au moins une coupe distillat obtenue dans l'étape b) et incluant une fraction gazole, à une température de 300-500°C, une pression de 2-12 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 - 10 h<sup>-1</sup> et en présence de 200 - 5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge ,
- d) séparation de l'hydrogène, des gaz et d'au moins une coupe gazole à teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds,

procédé dans lequel de l'hydrogène d'appoint est mené dans l'étape c).

**[0004]** Les charges traitées sont lourdes, c'est-à-dire que 80 % pds bout au-dessus de 340°C. Leur point

d'ébullition initial s'établit généralement à au moins 340°C, souvent à au moins 370°C voir au moins 400°C. Très avantageusement le procédé permet de traiter des charges ayant une température finale d'ébullition d'au moins 450°C et qui peut même aller au-delà de 700°C.

**[0005]** La teneur en soufre est d'au moins 0.05 % pds, souvent d'au moins 1 % et très souvent d'au moins 2 %, voire d'au moins 2,5 % pds. Des charges à 3 % de soufre ou plus conviennent bien dans ce procédé.

**[0006]** Les charges que l'on peut traiter dans le cadre de la présente invention sont des distillats sous vide de distillation directe, des distillats sous vide issus de procédé de conversion tels que par exemple ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe (tels que ceux issus des procédés HYVAHL® de traitement des lourds mis au point par la demanderesse) ou des procédés d'hydrotraitement des lourds en lit bouillonnant (tels que ceux issus des procédés H-OIL®), ou encore des huiles désasphaltées au solvant (par exemple au propane, au butane, ou au pentane) venant du désasphaltage de résidu sous vide de distillation directe, ou de résidus issus des procédés HYVAHL® et H-OIL®. Les charges peuvent aussi être formées par mélange de ces diverses fractions. Elles peuvent également contenir des coupes gazoles et gazoles lourds provenant du cracking catalytique ayant en général un intervalle de distillation d'environ 150°C à environ 370°C. Elles peuvent aussi contenir des extraits aromatiques et des paraffines obtenus dans le cadre de la fabrication d'huiles lubrifiantes. Selon la présente invention, les charges que l'on traite sont de préférence des distillats sous vide, des charges type DAO c'est à dire contenant des métaux et/ou des asphalènes, et par exemple plus de 10 ppm de métaux et plus de 1000 ppm d'asphaltènes.

**[0007] Etape a)** d'hydroconversion où la charge décrite ci-dessous est traitée dans un réacteur en lit bouillonnant.

**[0008]** On traite la dite charge hydrocarbonée dans une section de traitement en présence d'hydrogène ladite section comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion, dont le support minéral est au moins en partie amorphe, en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, ledit réacteur comportant au moins un moyen de soutirage du catalyseur hors dudit réacteur situé à proximité du bas du réacteur et au moins un moyen d'appoint de catalyseur frais dans ledit réacteur situé à proximité du sommet dudit réacteur.

**[0009]** On opère habituellement sous une pression absolue 2 à 35 MPa, souvent de 4 à 20 MPa et le plus souvent de 6 à 20 MPa à une température d'environ 300 à environ 550 °C et souvent d'environ 350 à environ 470 °C. La vitesse spatiale horaire (VVH) par rapport au volume de catalyseur et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs importants que l'on choisit en fonction des caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH par rapport au volume de catalyseur se situe dans une gamme allant

d'environ 0,1 h<sup>-1</sup> à environ 10 h<sup>-1</sup> et de préférence environ 0,5 h<sup>-1</sup> à environ 5 h<sup>-1</sup>. La quantité d'hydrogène mélangé à la charge est habituellement d'environ 50 à environ 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide et le plus souvent d'environ 100 à environ 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et de préférence d'environ 200 à environ 500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

La conversion de la charge en fractions plus légères que 360°C est habituellement comprise entre 10-80% pds, le plus souvent de 25-60%.

**[0010]** On peut utiliser un catalyseur granulaire classique d'hydroconversion comprenant, sur un support amorphe, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante. Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII par exemple du nickel et/ou du cobalt le plus souvent en association avec au moins un métal du groupe VIB par exemple du molybdène et/ou du tungstène. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % en poids de nickel et de préférence de 1 à 5 % en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1 à 30 % en poids de molybdène de préférence de 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral amorphe. Ce support sera par exemple choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. La concentration en anhydride phosphorique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement inférieure à environ 20 % en poids et le plus souvent inférieure à environ 10 % en poids. Cette concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement d'au moins 0,001 % en poids. La concentration en trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est habituellement d'environ 0 à environ 10 % en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine  $\gamma$  ou  $\eta$ . Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudé. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est souvent d'environ 5 à environ 40 % en poids et en général d'environ 7 à 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général d'environ 20 à environ 1 et le plus souvent d'environ 10 à environ 2.

**[0011]** Le catalyseur usagé est en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage en bas du réacteur et introduction en haut du réacteur de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,05 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube

de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion. L'unité comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré de l'étape a) et réinjecté dans le bas de la zone de l'étape a). Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape b) d'hydroconversion.

**[0012]** Étape b) dans laquelle ledit effluent hydroconverti est soumis au moins en partie, et de préférence en totalité, à une ou plusieurs séparations.

**[0013]** Le but de cette étape est de séparer les gaz du liquide, et notamment, de récupérer l'hydrogène et l'essentiel du sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S formé dans l'étape a), puis obtenir un effluent liquide exempt de H<sub>2</sub>S dissous.

**[0014]** Lors de la séparation de H<sub>2</sub>S du liquide, une partie de naphta peut être séparée. Cette partie est alors stabilisée (enlèvement H<sub>2</sub>S).

**[0015]** L'effluent liquide dépourvu de H<sub>2</sub>S et éventuellement additionné du naphta stabilisé est distillé pour obtenir au moins une coupe distillat incluant une fraction gazole, et au moins une fraction plus lourde que le gazole.

**[0016]** La coupe distillat peut être une coupe gazole ou une coupe gazole mélangée au naphta. Elle alimente l'étape c).

**[0017]** La fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole peut éventuellement être envoyée dans un procédé de craquage catalytique dans lequel elle est avantageusement traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction plus lourde que la fraction gazole souvent dénommée par les hommes du métier fraction slurry.

**[0018]** Dans d'autres cas, cette fraction liquide plus lourde que la fraction gazole peut être utilisée comme fuel industriel basse teneur en soufre ou comme charge de craquage thermique.

**[0019]** Lorsque le naphta n'est pas envoyé au mélange avec le gazole à l'étape c), il est distillé. La fraction naphta obtenue peut avantageusement être séparée en essence lourde, qui de préférence sera une charge pour un procédé de reformage, et en essence légère qui, de préférence sera soumise à un procédé d'isomérisation des paraffines.

**[0020]** A la sortie de l'étape b), la coupe gazole présente le plus souvent une teneur en soufre comprise entre 100 et 500 ppm poids et la coupe essence présente le plus souvent une teneur en soufre comprise d'au plus 200 ppm poids. La coupe gazole ne répond donc pas aux spécifications 2005 en soufre. Les autres caractéristiques du gazole sont également à un faible niveau ; par exemple, le cétane est de l'ordre de 45 et la teneur

en aromatiques est supérieure à 20% pds.

**[0021]** A la distillation les conditions sont généralement choisies de manière à ce que le point d'ébullition initial de la fraction lourde soit d'environ 340°C à environ 400°C et de préférence d'environ 350°C à environ 380°C et par exemple environ 360°C.

**[0022]** Pour le naphta, le point final d'ébullition est compris entre environ 120°C et 180°C.

**[0023]** Le gazole se situe entre le naphta et la fraction lourde.

**[0024]** Les points de coupe donnés ici sont des indicatifs mais l'exploitant choisira le point de coupe en fonction de la qualité et de la quantité des produits souhaités, comme cela se pratique généralement.

**[0025] Etape c)** dans laquelle au moins une partie, et de préférence la totalité de la coupe distillat subit un hydrotraitement afin de réduire la teneur en soufre en dessous de 50 ppm pds, et le plus souvent en dessous de 10 ppm.

**[0026]** A ladite coupe distillat, il est possible d'ajouter une coupe produite à l'extérieur du procédé selon l'invention, et qui n'est normalement pas incorporable directement au pool gazole. Cette fraction d'hydrocarbures peut être par exemple choisie dans le groupe formé par les LCO (Light cycle oil provenant de craquage catalytique en lit fluidisé).

**[0027]** On opère habituellement sous une pression absolue d'environ 2 à 12 MPa, souvent d'environ 2 à 10 MPa et le plus souvent d'environ 4 à 9 MPa ; il est également possible de travailler sous 3 à 7 MPa. La température dans cette étape est habituellement d'environ 300 à environ 500°C, souvent d'environ 300°C à environ 450°C et très souvent d'environ 350 à environ 420°C. Cette température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrodésulfuration et/ou de saturation des aromatiques et doit être compatible avec la durée de cycle recherchée. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont choisis en fonction des caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH se situe dans une gamme allant d'environ 0.1 h<sup>-1</sup> à environ 10 h<sup>-1</sup> et de préférence 0.1 h<sup>-1</sup> - 5 h<sup>-1</sup> et avantageusement d'environ 0.2 h<sup>-1</sup> à environ 2 h<sup>-1</sup>.

**[0028]** La quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge est habituellement d'environ 200 à environ 5 000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide et le plus souvent d'environ 250 à 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et de préférence d'environ 300 à 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

**[0029]** On opère de même utilement avec une pression partielle de l'hydrogène sulfuré réduite compatible avec la stabilité des catalyseurs sulfurés. Dans le cas préférée de la présente invention, la pression partielle de l'hydrogène sulfuré est de préférence inférieure à 0.05 MPa, de préférence à 0.03 MPa, encore mieux à 0.01 MPa.

**[0030]** Dans la zone d'hydrodésulfuration, le catalyseur idéal doit avoir un fort pouvoir hydrogérant de façon à réaliser un raffinage profond des produits et à ob-

tenir un abaissement important du soufre. Dans le cas préféré de réalisation, la zone d'hydrotraitement opère à température relativement basse ce qui va dans le sens d'une hydrogénation profonde donc d'une amélioration de la teneur en aromatique du produit et de son cétane et d'une limitation du cokage. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant dans la zone d'hydrotraitement de manière simultanée ou de manière successive un seul catalyseur ou plusieurs catalyseurs différents. Habituellement cette étape est effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs avec un ou plusieurs lits catalytiques et à courant descendant de liquide.

**[0031]** Dans la zone d'hydrotraitement on utilise au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrotraitement comprenant une fonction hydrodéshydrogénante et un support amorphe. On utilisera de préférence un catalyseur dont le support est par exemple choisi dans le groupe formée par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. On utilise le plus souvent un support d'alumine et mieux d'alumine  $\alpha$  ou  $\gamma$ .

**[0032]** La fonction hydrogénante est assurée par au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB.

**[0033]** Dans un cas avantageux, la teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est souvent d'environ 5 à environ 40 % en poids et en général d'environ 7 à 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général d'environ 20 à environ 1 et le plus souvent d'environ 10 à environ 2.

**[0034]** Le catalyseur idéal doit avoir un fort pouvoir hydrogérant de façon à réaliser un raffinage profond des produits et à obtenir un abaissement important du soufre. Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII par exemple du nickel et/ou du cobalt le plus souvent en association avec au moins un métal du groupe VIB par exemple du molybdène et/ou du tungstène. De préférence on utilisera un catalyseur à base de NiMo. Pour les gazoles difficiles à hydrotraiter et pour de très fort taux d'hydrodésulfuration, il est connu de l'homme de l'art que la désulfuration d'un catalyseur à base de NiMo est supérieure à celle d'un catalyseur CoMo car le premier montre une fonction hydrogénante plus importante que le second. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0.5 à 10 % en poids de Nickel et de préférence 1 à 5 % en poids de Nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1 à 30 % en poids de molybdène et de préférence 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral amorphe.

**[0035]** Le catalyseur peut également contenir un élément tel que du phosphore et/ou du bore. Cet élément

peut avoir été introduit dans la matrice ou avoir été déposé sur le support. On peut également déposer du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore et/ou le bore.

**[0036]** La concentration en ledit élément est habituellement inférieure à environ 20 % en poids (calculé oxyde) et le plus souvent inférieure à environ 10 % en poids et elle est habituellement d'au moins 0.001 % en poids. La concentration en trioxyde de bore  $B_2O_3$  est habituellement d'environ 0 à environ 10 % en poids.

**[0037]** Des catalyseurs préférés contiennent du silicium déposé sur un support (tel que alumine), éventuellement avec P et/ou B déposés également, et contenant aussi au moins un métal du GVIII (Ni, Co) et au moins un métal du GVIB (W, Mo).

**[0038]** Dans le procédé selon l'invention, les essences et les gazoles issus de procédé de conversion, comme par exemple l'hydroconversion, sont très réfractaires à l'hydrotraitement si on les compare à des gazoles issus directement de la distillation atmosphérique des bruts.

**[0039]** Pour obtenir des teneurs en soufre très faibles, le point critique est la conversion des espèces les plus réfractaires, particulièrement les dibenzothiophènes di et trialkylés ou plus pour lesquels l'accès de l'atome de soufre au catalyseur est limité par les groupements alkyls. Pour cette famille de composés, la voie de l'hydrogénation d'un cycle aromatique avant la désulfuration par rupture de la liaison Csp3-S est plus rapide que la désulfuration directe par rupture de la liaison Csp2-S.

**[0040]** Les gazoles de conversion nécessitent donc des conditions opératoires très sévères pour atteindre les futures spécifications en soufre. Si l'on veut hydrotraiter ces gazoles de conversion dans des conditions opératoires permettant de maintenir des investissements modérés avec une durée de cycle raisonnable du catalyseur d'hydrotraitement, une optimisation de l'intégration des équipements du procédé est nécessaire.

**[0041]** Nous avons découvert qu'il est possible d'obtenir des gazoles de bonne qualité tout en minimisant les investissements par maximisation de la pression partielle d'hydrogène dans la deuxième étape.

**[0042]** Pour ce faire, selon cette disposition particulièrement avantageuse de l'invention, il est introduit de l'hydrogène d'appoint dans l'étape c) d'hydrotraitement.

**[0043]** De préférence, la quantité d'hydrogène d'appoint introduite à cette étape c), est supérieure à la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour obtenir les performances fixées dans les conditions opératoires fixées pour cette étape c).

**[0044]** Cela signifie que cette quantité est supérieure à celle nécessaire pour le niveau recherché d'hydrogénation des composés hydrogénables.

**[0045]** Si on réalise un bilan matière hydrogène entre l'entrée correspondant à la charge hydrocarbonée et la sortie correspondant aux effluents liquide et gazeux hors hydrogène séparé, la quantité d'hydrogène d'appoint est au moins égale à la différence du bilan matière,

la différence trouvée correspond approximativement à la consommation chimique d'hydrogène.

**[0046]** Un moyen approprié de mesure de la teneur en hydrogène dans la charge ou l'effluent liquide est la mesure RMN- $^1H$ . Pour l'effluent gazeux, l'analyse chromatographique convient.

**[0047]** Dans un mode préféré, la totalité de l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé est introduite dans l'étape c).

Dès lors, la quantité amenée tiendra également compte de la consommation chimique d'hydrogène sur l'étape a) de façon à amener l'hydrogène nécessaire pour l'hydrogénation recherchée dans l'étape a) également.

**[0048]** Ainsi, dans le procédé, l'hydrogène d'appoint peut donc être introduit :

- au niveau de l'étape c) uniquement (disposition avantageuse et préférée)
- au niveau des étapes a et c) avec de préférence une quantité dans l'étape c) qui corresponde au critère décrit ci-dessus (disposition avantageuse).

**[0049]** Une autre conséquence est qu'il est possible d'optimiser l'appoint en hydrogène dans l'étape c) selon le niveau réfractaire des gazoles à traiter.

**[0050]** Cette disposition avantageuse de l'invention permet ainsi d'améliorer sensiblement les performances du catalyseur d'hydrotraitement et en particulier l'hydrodésulfuration pour des conditions de température et de pression totale données et qui correspondent à des valeurs industriellement praticables.

En effet, elle permet de maximiser la pression partielle d'hydrogène, donc la performance, sur l'étape c), tout en maintenant une pression totale des étapes a) et c) (et donc leur coût en investissement) quasiment identique.

**[0051]** Ainsi on peut diminuer la teneur résiduelle en soufre du gazole de l'ordre de 30% par rapport à un procédé où tout l'hydrogène d'appoint serait amené dans l'étape a) ou bien l'hydrogène d'appoint amené à l'étape c) serait juste égal à la consommation chimique d'hydrogène dans l'étape c).

**[0052]** Pour des charges de l'étape a) très soufrées (par exemple ayant au moins 1 % pds de soufre, ou au moins 2 %) qui produisent des gazoles de conversion réfractaires et soufrés, il est ainsi devenu possible d'obtenir des distillats moyens de bonnes qualités en particulier avec une faible teneur en soufre dans des conditions notamment de pression relativement basse et ainsi de limiter le coût des investissements nécessaires.

**[0053] Etape d) de séparation finale** sur une partie au moins, et de préférence 1a totalité de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c).

**[0054]** L'hydrogène est séparé de l'effluent. Il contient de faibles quantités de sulfure d'hydrogène et ne nécessite habituellement pas de traitement.

**[0055]** Le sulfure d'hydrogène est également séparé de l'effluent liquide et ainsi il est obtenu un gazole à au plus 50 ppm pds de soufre, et le plus souvent à moins

de 10 ppm pds de soufre.

Du naphta est également obtenu en général.

#### Traitement et recyclage de l'hydrogène

**[0056]** Le gaz contenant l'hydrogène qui a été séparé dans l'étape b) est, si nécessaire, au moins en partie traité pour réduire sa teneur en H<sub>2</sub>S (de préférence par lavage avec au moins une amine) avant de le recycler dans l'étape a) et éventuellement dans l'étape c).

**[0057]** Le gaz de recyclage contient, de préférence, une quantité H<sub>2</sub>S supérieure à 0 % et jusqu'à 1 % mol. Avantageusement cette quantité est au moins 15 ppm, de préférence d'au moins 0, 1 %, voire d'au au moins 0.2 % mol.

**[0058]** Ainsi, par exemple, au moins une partie de la fraction gazeuse peut être envoyée dans une section de lavage aux amines où l'H<sub>2</sub>S est enlevé en totalité ; l'autre partie peut bi passer la section de lavage aux amines et être directement envoyée en recyclage après compression.

**[0059]** La présence de l' H<sub>2</sub>S est utile pour maintenir les catalyseurs à l'état sulfuré dans les étapes a) et c) mais un excès de H<sub>2</sub>S pourrait réduire l'hydrodésulfuration.

**[0060]** A l'hydrogène issu de l'étape b) éventuellement purifié, est additionné l'hydrogène séparé dans l'étape d). Le mélange est re-comprimé puis recyclé vers l'étape a) et éventuellement vers l'étape c).

**[0061]** En effet, dans le cas où de l'hydrogène d'appoint est introduit dans l'étape c), le recycle vers l'étape c) peut ne pas être nécessaire, notamment lorsque tout l'hydrogène d'appoint est introduit à l'étape c).

**[0062]** On peut avantageusement introduire l'hydrogène de recycle avec la charge entrant dans l'étape a) et/ou sous forme de quench entre les lits de catalyseurs.

**[0063]** Le gazole obtenu présente une teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds, généralement inférieure à 20 ppm, et le plus souvent inférieure à 10 ppm.

Par ailleurs, le cétane a été amélioré de 1 à 12 points, généralement de 1 à 7, ou encore de 1 à 5 points par rapport au gazole entrant en hydrotraitement.

Sa quantité totale d'aromatiques a été également réduite d'au moins 10 %, la réduction peut aller même jusqu'à 90 %.

La quantité de polyaromatiques dans le gazole final est d'au plus 11 % pds.

#### Installation

**[0064]** L'invention concerne également une installation de traitement de charges pétrolières dont au moins 80 % pds bout au-dessus de 340°C et contenant au moins 0,05 % de soufre comprenant :

- a) une zone (I) d'hydroconversion en lit bouillonnant de catalyseur d'hydroconversion et munie d'une conduite (1) pour l'introduction de la charge à traiter,

d'une conduite (2) pour la sortie de l'effluent hydro-converti, d'au moins une conduite (31) pour le soutirage de catalyseur et d'au moins une conduite (32) pour l'apport de catalyseur frais, ainsi que d'une conduite (29) pour l'introduction de l'hydrogène, ladite zone opérant avec un courant ascendant de charge et de gaz,

b) une zone (II) de séparation incluant au moins un séparateur (3) (6) pour séparer le gaz riche en hydrogène par la conduite (4), pour séparer dans la conduite (7) le sulfure d'hydrogène et obtenir dans la conduite (8) une fraction liquide, et incluant également une colonne de distillation (9) pour séparer au moins une coupe distillat incluant une fraction gazole dans la conduite (11) et une fraction lourde dans la conduite (10),

c) une zone (III) d'hydrotraitement contenant au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrotraitement pour traiter une fraction gazole obtenue à l'issue de l'étape b), munie d'une conduite (30) pour l'introduction d'hydrogène d'appoint et d'une conduite (12) pour la sortie de l'effluent hydrotraité,

d) une zone (IV) de séparation incluant au moins un séparateur (13) (16) pour séparer l'hydrogène par la conduite (14), pour séparer dans la conduite (17) le sulfure d'hydrogène et par la conduite (18) un gazole ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm.

**[0065]** Elle sera mieux comprise à partir de la figure 1 qui illustre un mode réalisation préféré de l'invention.

**[0066]** La charge à traiter (telle que définie précédemment) entre par une conduite (1) dans une zone (I) d'hydroconversion en lit bouillonnant d'un catalyseur d'hydroconversion. L'effluent obtenu dans la conduite (2) est envoyé dans la zone (II) de séparation.

La zone (I) comporte également au moins une conduite (31) pour le soutirage du catalyseur et au moins une conduite (32) pour l'apport de catalyseur frais.

**[0067]** L'effluent passe d'abord dans un séparateur (3) séparant d'une part un gaz contenant de l'hydrogène (phase gazeuse) dans la conduite (4) et d'autre part un effluent liquide dans la conduite (5). On peut utiliser un séparateur chaud suivi d'un séparateur froid (préféré) ou un séparateur froid uniquement.

**[0068]** Une partie de l'effluent liquide obtenu peut être avantageusement extrait pour être recyclé par la conduite (33) en bas du lit bouillonnant de l'étape a) afin de maintenir le catalyseur en lit bouillonnant.

**[0069]** L'effluent liquide est envoyé dans un séparateur (6), et qui est de préférence un strippeur à la vapeur, pour séparer le sulfure d'hydrogène de l'effluent hydrocarboné. Dans le même temps, au moins une partie de la fraction naphta peut être séparée avec le sulfure d'hydrogène. Le sulfure d'hydrogène avec ledit naphta sort par la conduite (7) tandis que l'effluent hydrocarboné est obtenu dans la conduite (8).

**[0070]** L'effluent hydrocarboné passe ensuite dans une colonne à distiller (9) et il est séparé au moins une

coupe distillat incluant une fraction gazole et se retrouvant dans la conduite (11), il est également séparé une fraction plus lourde que le gazole et se retrouvant dans la conduite (10).

**[0071]** En général le naphta séparé au niveau du séparateur (6) est stabilisé ( $H_2S$  éliminé). Dans une disposition avantageuse, le naphta stabilisé est injecté dans l'effluent entrant à la colonne (9).

**[0072]** Au niveau de la colonne (9), le naphta peut être séparé dans une conduite supplémentaire non représentée sur la figure 1.

**[0073]** Selon la figure 1, la colonne (9) sépare une fraction gazole mélangée au naphta dans la conduite (11). La fraction de la conduite (10) est avantageusement envoyée dans la zone (V) de craquage catalytique.

**[0074]** Le naphta obtenu séparément, additionné éventuellement du naphta séparé dans la zone (IV) est avantageusement séparé en essences lourde et légère, l'essence lourde étant envoyée dans une zone de reformage et l'essence légère dans une zone où est réalisée l'isomérisation des paraffines.

**[0075]** Sur la figure 1, on a schématisé en lignes pointillées la zone (II) de séparation formée de séparateurs (3) (6) et de la colonne (9).

**[0076]** La coupe distillat est ensuite envoyée (seule ou éventuellement additionnée d'une coupe) naphta et/ou gazole extérieure au procédé) dans une zone (III) d'hydrotraitement munie d'au moins un lit fixe d'un catalyseur d'hydrotraitement.

**[0077]** L'effluent hydrotraité obtenu sort par la conduite (12) pour être envoyé dans la zone (IV) de séparation schématisée en pointillés sur la figure 1.

**[0078]** Elle comporte ici un séparateur (13), de préférence un séparateur froid, où sont séparés une phase gazeuse sortant par la conduite (14) et une phase liquide sortant par la conduite (15).

**[0079]** La phase liquide est envoyée dans un séparateur (16) de préférence un strippeur, pour enlever le sulfure d'hydrogène sortant dans la conduite (17), le plus souvent en mélange avec le naphta. Il est soutiré une fraction gazole par la conduite (18), fraction qui est conforme aux spécifications sur le soufre i.e. ayant moins de 50 ppm pds de soufre est généralement moins de 10 ppm. Le mélange  $H_2S$  -naphta est ensuite éventuellement traité pour récupérer la fraction naphta purifiée.

**[0080]** Le procédé et l'installation selon l'invention comportent également avantageusement une boucle de recyclage de l'hydrogène pour les 2 zones (I) et (II) et qui est maintenant décrite à partir de la figure 1.

**[0081]** Le gaz contenant l'hydrogène (phase gazeuse de la conduite (4) séparé dans la zone (II)) est traité pour réduire sa teneur en soufre et éventuellement éliminer les composés hydrocarbonés qui ont pu passer lors de la séparation.

**[0082]** Avantageusement et selon la figure 1, la phase gazeuse de la conduite (4) est envoyée dans un aéro-réfrigérant (19) après avoir été lavée par l'eau injectée par la conduite (20) et en partie condensée par une frac-

tion hydrocarbonée envoyée par la ligne (21). L'effluent de l'aéro-réfrigérant est envoyé dans une zone (22) de séparation où sont séparés l'eau qui est soutirée par la conduite (23), une fraction hydrocarbonée par la conduite (21) et une phase gazeuse par la conduite (24).

Une partie de la fraction hydrocarbonée de la conduite (21) est envoyée dans la zone (II) de séparation, et avantageusement dans la conduite (5).

**[0083]** On a décrit ici un mode de réalisation particulier pour séparer les composés hydrocarbonés entraînés, tout autre mode connu de l'homme du métier convient.

**[0084]** La phase gazeuse obtenue dans la conduite (24) débarrassée des composés hydrocarbonés est, si nécessaire, envoyée dans une unité (25) de traitement pour réduire la teneur en soufre.

**[0085]** Avantageusement, il s'agit d'un traitement avec au moins une amine.

**[0086]** Dans certains cas, il suffit qu'une partie seulement de la phase gazeuse soit traitée. Dans d'autre cas, la totalité devra être traitée, c'est ce qui est illustré sur la fig 1, où une partie de la phase gazeuse dans la conduite (26) ne passe pas dans l'unité (25).

**[0087]** Le gaz contenant l'hydrogène ainsi éventuellement purifié est alors re-comprimé dans le compresseur (27).

**[0088]** De préférence, avant la compression, il est ajouté l'hydrogène séparé dans la conduite (14).

**[0089]** Le mélange comprimé est alors recyclé en partie vers la zone (III) d'hydrotraitement (Etape c) et en partie vers la zone (I) d'hydroconversion (étape a) par respectivement les conduites (28) et (29).

**[0090]** Sur la figure 1, on montre que l'hydrogène de recyclage est introduite à l'entrée des zones réactionnelles avec la charge liquide. On peut également introduire une partie de l'hydrogène entre les lits catalytiques afin de contrôler la température d'entrée du lit ("quench").

**[0091]** Dans la réalisation préférée de la figure 1, la totalité de l'hydrogène d'appoint est introduit par la conduite (30) au niveau de la zone (II). Dans cette réalisation, il n'y a pas de conduite amenant de l'hydrogène d'appoint au niveau de zone (I).

**[0092]** Dans une autre réalisation, on peut prévoir une conduite amenant de l'hydrogène d'appoint au niveau de la zone (I).

**[0093]** Une réalisation avantageuse comporte, pour l'hydrogène d'appoint, une conduite au niveau de la zone (I) et une conduite au niveau de la zone (II).

**[0094]** Comme montré figure 1, un mode préféré pour amener l'hydrogène à la zone (III) consiste à prévoir une conduite pour le recyclage et une conduite pour l'appoint.

**[0095]** L'invention ainsi décrite présente de nombreux avantages. Outre ceux déjà décrits, on peut noter que, dans le mode de réalisation préféré où les pressions sont identiques pour les étapes a) et c), du fait du système unique de re-circulation des gaz il est permis de

n'utiliser qu'un seul compresseur de recyclage pour les deux zones réactionnelles réduisant ainsi encore les investissements.

**[0096]** L'invention fonctionnant à des pressions modérées, les investissements sont réduits.

**[0097]** Par ailleurs, il est produit une charge de très bonne qualité pour le craquage catalytique (basse teneur en soufre et azote, enrichissement modéré en hydrogène).

## Revendications

1. Procédé de traitement de charges pétrolières dont au moins 80 % pds bout au-dessus de 340°C, et contenant au moins 0,05 % pds de soufre, pour produire au moins une coupe gazole à teneur en soufre d'au plus 50 ppm pds, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) hydroconversion en lit bouillonnant d'un catalyseur d'hydroconversion au moins en partie amorphe fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, à une température de 300 - 550°C, une pression de 2-35 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 h<sup>-1</sup>-10 h<sup>-1</sup> et en présence de 50-5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge, la conversion nette en produits bouillant en-dessous de 360°C étant de 10-80 % pds,

b) séparation à partir de l'effluent d'un gaz contenant de l'hydrogène, du sulfure d'hydrogène formé dans l'étape a) et d'une fraction plus lourde que le gazole,

c) hydrotraitement, par contact avec au moins un catalyseur, d'au moins une coupe distillat obtenue dans l'étape b) et incluant une fraction gazole, à une température de 300-500°C, une pression de 2-12 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 - 10 h<sup>-1</sup> et en présence de 200 - 5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge ,

d) séparation de l'hydrogène, des gaz et d'au moins une coupe gazole à teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds,

procédé dans lequel de l'hydrogène d'appoint est mené dans l'étape c).

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la quantité d'hydrogène d'appoint introduite à l'étape c) est supérieure à la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour obtenir les performances fixées dans les conditions opératoires fixées pour l'étape c).
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la totalité de l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé est amené à l'étape c).

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite fraction lourde est envoyée dans un procédé de craquage catalytique.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression partielle H<sub>2</sub>S en sortie de l'étape c) est inférieure à 0,05 MPa.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel à l'étape b) on sépare également le naphta et il passe dans l'étape c) une fraction gazole.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel il passe dans l'étape c) une fraction gazole mélangée au naphta.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie au moins du gaz contenant de l'hydrogène séparé à l'étape b) est traité pour réduire sa teneur en sulfure d'hydrogène puis recyclé vers l'étape a), le gaz de recyclage contenant du sulfure d'hydrogène et à raison de 1 % mol au plus.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le traitement est un lavage avec au moins une amine.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel le gaz de recyclage contient également l'hydrogène séparé dans l'étape d).

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10 dans lequel l'hydrogène est également recyclé dans l'étape c).

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les fractions séparées aux étapes b) et d) sont séparées en essences lourde et légère, l'essence lourde étant envoyée en réformage et l'essence légère en isomérisation des paraffines.

13. Installation de traitement de charges pétrolières dont au moins 80 % pds bout au-dessus de 340°C et contenant au moins 0,05 % de soufre comprenant :

a) une zone (I) d'hydroconversion en lit bouillonnant de catalyseur d'hydroconversion et munie d'une conduite (1) pour l'introduction de la charge à traiter, d'une conduite (2) pour la sortie de l'effluent hydroconverti, d'au moins une conduite (31) pour le soutirage de catalyseur et d'au moins une conduite (32) pour l'apport de catalyseur frais, ainsi que d'une conduite (29) pour l'introduction de l'hydrogène, ladite zone opérant avec un courant ascendant de charge et de gaz,

b) une zone (II) de séparation incluant au moins un séparateur (3) (6) pour séparer le gaz riche en hydrogène par la conduite (4), pour séparer dans la conduite (7) le sulfure d'hydrogène et obtenir dans la conduite (8) une fraction liquide, et incluant également une colonne de distillation (9) pour séparer au moins une coupe distillat incluant une fraction gazole dans la conduite (11) et une fraction lourde dans la conduite (10),

c) une zone (III) d'hydrotraitement contenant au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrotraitement pour traiter une fraction gazole obtenue à l'issue de l'étape b), munie d'une conduite (30) pour l'introduction d'hydrogène d'appoint et d'une conduite (12) pour la sortie de l'effluent hydrotraité,

d) une zone (IV) de séparation incluant au moins un séparateur (13) (16) pour séparer l'hydrogène par la conduite (14), pour séparer dans la conduite (17) le sulfure d'hydrogène et par la conduite (18) un gazole ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm.

**14.** Installation selon la revendication 13 comportent également une zone (V) de craquage catalytique dans laquelle est envoyée ladite fraction lourde par la conduite (10).

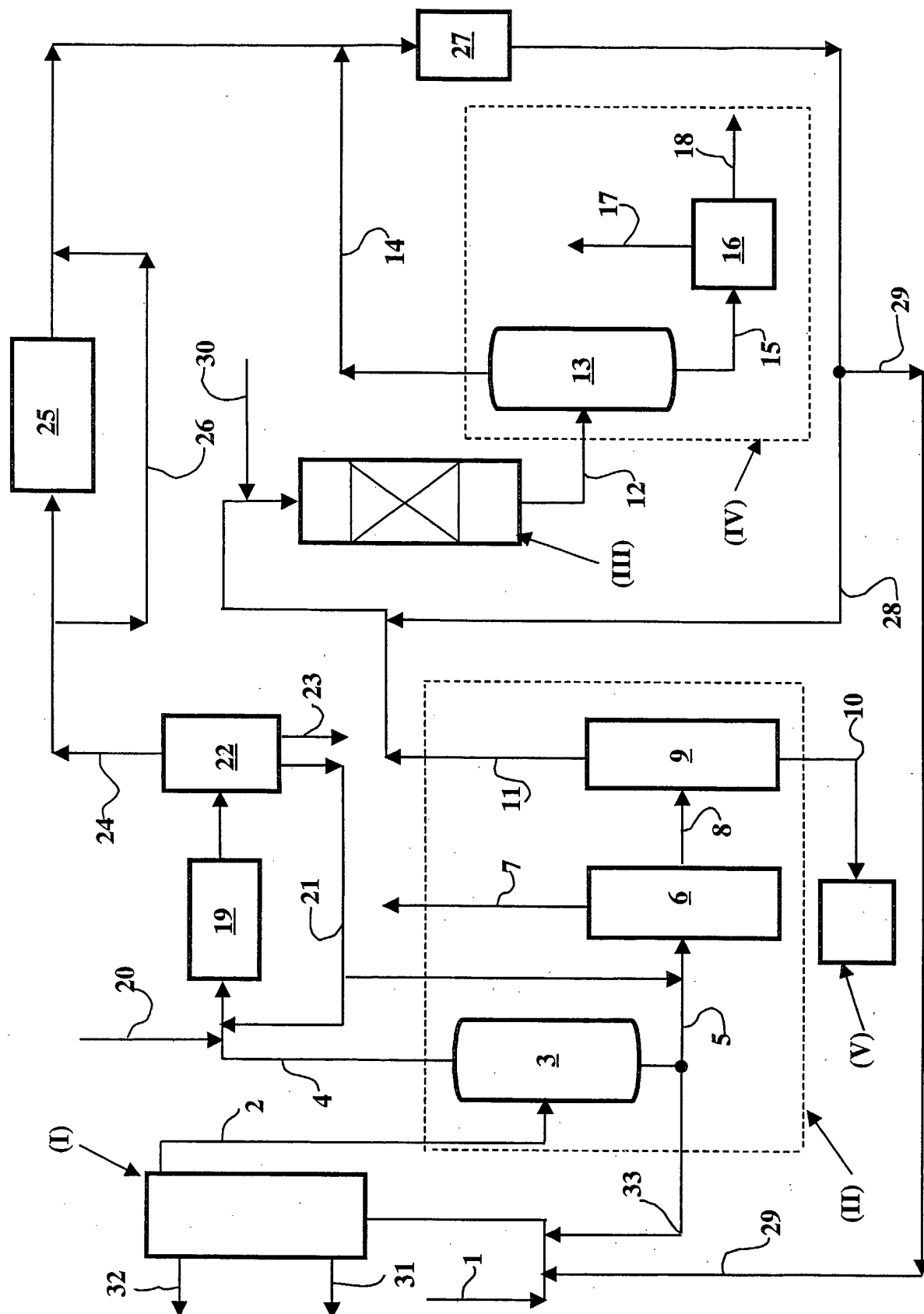
**15.** Installation selon l'une des revendications 13 ou 14 dans laquelle la zone (II) comporte un séparateur gaz/liquide (3) pour séparer un gaz contenant de l'hydrogène par la conduite (4), puis un séparateur (6) admettant l'effluent issu du séparateur (3) pour séparer le sulfure d'hydrogène et du naphta par la conduite (7) et obtenir une fraction liquide dans la conduite (8), ladite zone (II) comportant également une colonne (9) de distillation pour séparer par la conduite (11) une coupe naphta + gazole et par la conduite (10) une fraction plus lourde que le gazole et la conduite (10) est reliée à une zone (V) de craquage catalytique.

**16.** Installation selon l'une des revendications 13 à 15 dans laquelle la zone (II) comporte un séparateur gaz liquide (3) pour séparer un gaz contenant de l'hydrogène par la conduite (4), puis un séparateur (6) admettant l'effluent issu du séparateur (3) pour séparer le sulfure d'hydrogène et du naphta par la conduite (7) et obtenir une fraction liquide dans la conduite (8), sur la conduite (7) est disposé un stabilisateur pour enlever le sulfure d'hydrogène, le naphta purifié étant envoyé dans la conduite (8), ladite zone (II) comportant également une colonne (9) de distillation pour séparer le naphta, une fraction plus lourde que le gazole par la conduite (10), et une coupe gazole par la conduite (11), la conduite (10) étant relié à la zone (V) de craquage catalyti-

que.

**17.** Installation selon l'une des revendications 13 à 16 comportant une zone (25) de traitement pour abaisser la teneur en  $H_2S$  du gaz contenant de l'hydrogène, un compresseur (27) recomprimant le gaz issu de la zone (25) et l'hydrogène amené par la conduite (14), et une conduite (29) de recyclage de l'hydrogène dans la zone (I).

**18.** Installation selon la revendication 17 également munie d'une conduite (28) de recyclage de l'hydrogène dans la zone (III).





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 02 29 0433

| 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)                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 3 380 910 A (GRIFFITHS GRAHAM N)<br>30 avril 1968 (1968-04-30)<br><br>* revendication 1 *<br>* colonne 4, ligne 65 - ligne 67 *<br>* colonne 5, ligne 43 - ligne 46 *<br>* colonne 6, ligne 19 - ligne 24 *<br>* colonne 7, ligne 6 - ligne 12 *<br>* exemple 1 *<br>* figure 1 *<br><br>--- | 1,3,<br>6-11,13,<br>15-18                                  | C10G65/12<br>C10G49/00                                   |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | FR 2 791 354 A (INST FRANCAIS DU PETROL)<br>29 septembre 2000 (2000-09-29)<br><br>* revendications 1,10,12,15,16 *<br>* figures 1-5 *<br><br>-----                                                                                                                                              | 1,3,<br>6-11,13,<br>15-18                                  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.Cl.7)<br><br>C10G |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                            |                                                          |
| Lieu de la recherche<br><b>LA HAYE</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Date d'achèvement de la recherche<br><b>8 octobre 2002</b> | Examineur<br><b>De Herdt, O</b>                          |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br><br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br><br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                            |                                                          |

EPO FORM 1503 03 82 (P/MC02)

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

EP 02 29 0433

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.

08-10-2002

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |            | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|------------|------------------------|
| US 3380910                                      | A | 30-04-1968             | AUCUN                                   |            |                        |
| -----                                           |   |                        |                                         |            |                        |
| FR 2791354                                      | A | 29-09-2000             | FR                                      | 2791354 A1 | 29-09-2000             |
|                                                 |   |                        | CA                                      | 2301985 A1 | 25-09-2000             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 6447671 B1 | 10-09-2002             |
| -----                                           |   |                        |                                         |            |                        |

EPO FORM P0460

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