(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 336 649 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
20.08.2003 Bulletin 2003/34

(51) Int Cl.[7]: **C10G 65/12**

(21) Numéro de dépôt: **03290340.3**

(22) Date de dépôt: **11.02.2003**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO

(30) Priorité: **15.02.2002 FR 0201971**

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

(72) Inventeurs:
- **Benazzi, Eric**
  78400 Chatou (FR)
- **Bourges, Patrick**
  92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Gueret, Christophe**
  69560 St Romain en Gal (FR)
- **Marion, Pierre**
  92160 Antony (FR)

(54) Procédé d'amélioration de coupes gazoles aromatiques et naphteno-aromatiques

(57) Procédé de transformation d'une coupe gazole permettant de produire un carburant ayant une qualité conforme à des spécifications sévères en termes de teneur en soufre, teneur en composés aromatiques, d'indice de cétane, de température, T95, d'ébullition de 95% des composés et de densité, d15/4, à 15°C. Ce procédé comprend une étape d'hydroraffinage et une étape d'hydrocraquage, cette dernière utilisant un catalyseur renfermant au moins une zéolithe. La conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'ensemble des deux étapes d'hydrocraquage et d'hydroraffinage, inférieure à 40 % en poids et, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 1 et 15 % en poids. La température, TR2, de l'étape d'hydrocraquage, est inférieure à la température, TR1, de l'étape d'hydroraffinage et l'écart entre les températures TR1 et TR2 est compris entre 0 et 80°C.

EP 1 336 649 A1

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Elle concerne plus particulièrement la conversion d'une coupe gazole et notamment la fabrication d'un carburant pour moteur à allumage par compression. Elle concerne également le carburant ainsi obtenu.

[0002] Actuellement, les coupes gazoles, qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues d'un procédé de conversion tel que le craquage catalytique, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, azotés et soufrés.

[0003] Dans le cadre législatif de la majorité des pays industrialisés, il existe des contraintes concernant la teneur maximale de ces produits dans les carburants. D'autres contraintes sont également appliquées aux carburants, tels que l'indice de cétane qui doit être au-dessus d'un certain seuil, la densité, d15/4, à 15°C et la température, T95, d'ébullition (méthode ASTM D86) de 95 % des composants, ces deux dernières devant être, quant à elles, au-dessous d'une certaine limite.

[0004] Actuellement en Europe, un carburant doit présenter un indice de cétane supérieur à 51, une teneur en soufre inférieure à 350 ppm (parties par million en masse), une densité, d15/4, à 15°C inférieure à 0,845 g/cm^3, une teneur en composés polyaromatiques inférieure à 11 % en poids et une température, T95, d'ébullition de 95 % de ses composants inférieure à 360°C.

[0005] Ces spécifications vont cependant faire l'objet de révisions visant à les rendre encore plus contraignantes. Par exemple en Europe, il est prévu pour 2005 de rabaisser la spécification de teneur en soufre maximale à 50 ppm, voire 10 ppm dans certains pays. Cependant, ces révisions contraignantes ne se limiteront pas uniquement à la teneur en soufre. Il est également envisagé d'augmenter le seuil de l'indice de cétane à 58, voire à une valeur plus élevée dans certains pays, ainsi que de réduire la densité d15/4 maximale à 0,825 g/cm^3, la teneur maximale en composés polyaromatiques à 1 % en poids et la température T95 maximale à 340°C.

[0006] Il est donc nécessaire de mettre au point des procédés fiables, efficaces et économiquement viables permettant de produire des carburants ayant des caractéristiques améliorées en ce qui concerne l'indice de cétane, la teneur en composés polyaromatiques, en soufre et en azote, ainsi que la densité, d15/4, à 15°C et la température T95, d'ébullition de 95 % des composants du carburant.

[0007] Des procédés tels que l'hydrocraquage à haute pression permettent de produire, à partir de charges lourdes tels que des distillats sous vide, des coupes gazoles ayant une bonne qualité et répondant aux spécifications actuelles. Cependant, l'investissement pour une telle unité est généralement élevé. Par ailleurs, pour des coupes gazoles présentant une qualité moyenne, voire médiocre, ce type de procédé est souvent insuffisant et inadapté.

[0008] Les coupes gazoles proviennent généralement, soit de distillation directe de brut, soit de craquage catalytique : c'est à dire des coupes de distillats légers (initiales anglo-saxonnes LCO pour Light Cycle Oil), des coupes de fractions lourdes (initiales anglo-saxonnes HCO pour Heavy Cycle Oil), soit d'un autre procédé de conversion (cokéfaction, viscoréduction, hydroconversion de résidu etc.) ou encore de gazoles issus de distillation de pétrole brut aromatique ou naphténoaromatique de type Cerro-Negro, Zuata, El Pao. Il est particulièrement important de produire un effluent pouvant être directement et intégralement valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.

[0009] Les procédés classiques, tel que l'hydrocraquage à haute pression, permettent d'augmenter l'indice de cétane, de diminuer la teneur en soufre et de satisfaire aux spécifications actuelles pour certaines charges présentant déjà initialement des qualités intéressantes. Cependant, dans le cas des coupes gazoles provenant d'un procédé de conversion de type craquage catalytique tels que les LCO, ou bien des coupes gazoles issues de la distillation de pétrole bruts, c'est à dire des coupes gazoles présentant des teneurs élevées en composés aromatiques ou naphténoaromatiques, l'amélioration de la qualité de cette coupe gazole en terme d'indice de cétane, de teneur en soufre, de densité, d15/4, à 15°C, de température, T95, d'ébullition de 95 % des composants et de teneurs en composés polyaromatiques, atteint des limites qui ne peuvent être dépassées par les enchaînements des procédés classiques.

[0010] L'art antérieur révèle des procédés d'hydrogénation de coupes pétrolières particulièrement riches en composés aromatiques qui utilisent un catalyseur, par exemple le brevet US 5,037,532 ou la publication "Proceeding of the 14th World Petroleum Congress, 1994, p. 19-26". Ces documents font état de procédés conduisant à l'obtention de coupes hydrocarbonées pour lesquels une augmentation de l'indice de cétane est obtenue par une hydrogénation poussée des composés aromatiques.

[0011] Le brevet FR 2 777 290 propose un procédé combinant un hydrocraquage à une hydrogénation dans le but de diminuer la teneur en soufre et d'augmenter l'indice de cétane des carburants ainsi produits. Ce procédé, qui présente déjà de bonnes performances, doit cependant faire l'objet d'améliorations pour permettre de répondre aux exigences de plus en plus sévères qui seront requises dans la plupart des pays industrialisés.

[0012] Il a été trouvé un procédé amélioré combinant un hydrocraquage à une hydrogénation permettant de produire des carburants répondant à des spécifications encore plus sévères, non seulement avec une teneur maximale en soufre de 350 ppm, de préférence de 50 ppm, et un indice de cétane minimal de 51, de préférence de 53, en particulier de 58, mais également une température T95 maximale de 360°C, de préférence de 340°C, une teneur maximale en

composés polyaromatiques de 11 % en poids, de préférence de 6 % en poids, en particulier de 1 % en poids et une densité d15/4 maximum de 0,845 g/cm^3, de préférence de 0,825 g/cm^3. Les carburants obtenus par ce procédé amélioré présentent ainsi un indice de cétane élevé, une teneur en soufre réduite répondant aux spécifications actuelles et futures. Ils présentent, en outre, une température T95 d'ébullition, une densité d15/4 et des teneurs en composés polyaromatiques suffisamment diminuées pour permettre de répondre, non seulement aux spécifications actuelles, et de préférence, aux prévisions des futures spécifications européennes de 2005.

[0013] Un objet de la présente invention est également de fournir un procédé pouvant être opéré dans des conditions simples et économiquement viables, et en particulier ne mettant pas en jeu des pressions élevées et conduisant à de bons rendements en gazole.

[0014] L'objet principal de la présente invention est donc de fournir un procédé de conversion d'une coupe gazole, notamment d'une coupe gazole à teneur élevée en composés aromatiques ou naphténoaromatiques, permettant d'améliorer son indice de cétane et de diminuer ses teneurs en soufre, composés aromatiques et polyaromatiques tout en diminuant sa température T95 (ASTM D86) et sa densité d15/4, et ceci de manière à répondre aux spécifications futures les plus sévères qui seront appliquées aux coupes gazoles.

L'invention porte donc sur un procédé de transformation d'une coupe gazole comprenant:

a) au moins une étape d'hydroraffinage lors de laquelle on met en contact la coupe gazole avec un catalyseur, en présence d'hydrogène et à une température TR1, ledit catalyseur comprenant :

- un support minéral amorphe,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor,

et,

b) au moins une étape subséquente d'hydrocraquage lors de laquelle on met en contact au moins une partie des produits issus de l'étape d'hydroraffinage avec un catalyseur, en présence d'hydrogène et à une température TR2, ledit catalyseur comprenant :

- au moins une zéolithe,
- un liant minéral, et,
- au moins un métal non noble du groupe VIII,

dans lequel la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'ensemble des deux étapes d'hydrocraquage et d'hydroraffinage, inférieure à 40 % en poids et, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 1 et 15 % en poids, et en ce que la température, TR2, de l'étape d'hydrocraquage, est inférieure à la température, TR1, de l'étape d'hydroraffinage et que l'écart entre les températures TR1 et TR2 est compris entre 0 et 80°C.

[0015] Les conditions opératoires du procédé de l'invention ont, de manière surprenante, conduit à des carburants présentant, non seulement une teneur en soufre réduite et un indice de cétane plus élevé, mais aussi à une température, T95, d'ébullition de 95 % des composants, à une teneur en composés aromatiques et à une densité, d15/4, à 15°C ayant des valeurs plus basses.

[0016] Les charges gazoles à traiter sont généralement des gazoles légers, comme par exemple des gazoles de distillation directe, des gazoles de craquage catalytique fluide (initiales anglo-saxonnes FCC pour Fluid Catalytic Cracking) ou (LCO). Elles présentent généralement un point d'ébullition initial d'au moins 180°C et final d'au plus 370°C. La composition pondérale de ces charges par familles d'hydrocarbures est variable selon les intervalles. Selon les compositions habituellement rencontrées, les teneurs en paraffines sont comprises entre 5,0 et 30,0 % en poids et en naphtènes entre 5,0 et 60 % en poids. Les charges gazoles ont, de préférence, une teneur en composés aromatiques (incluant les composés polyaromatiques et naphténoaromatiques) entre 20 % et 90 %, en particulier entre 40 % et 80 % en poids.

[0017] Le procédé selon l'invention permet, lors de la première étape d'hydroraffinage de réduire la teneur en soufre, la teneur en azote, la teneur en composés aromatiques et polyaromatiques, ainsi que d'augmenter l'indice de cétane.

[0018] Selon un aspect de l'invention, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est limitée à l'étape d'hydroraffinage. Ainsi, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 1 et 15 %, de préférence 5 et 15 % en poids. Les conditions opératoires à appliquer pour respecter ces taux de conversion favorisent la réduction de la teneur en composés aromatiques en les hydrogénant et augmentent l'indice de cétane.

[0019] De surcroît, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est également, sur l'ensemble des deux étapes d'hydroraffinage et d'hydrocraquage, maintenue au-dessous d'une certaine limite, au-delà

de laquelle il a été trouvé que l'indice de cétane risquait d'être diminué du fait de la présence de composés aromatiques. Ainsi, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, sur l'ensemble des deux étapes d'hydroraffinage et d'hydrocraquage, inférieure à 40 %, de préférence inférieure à 35 %, en particulier inférieure à 30 %, par exemple inférieure à 25 % en poids.

[0020] Selon un autre aspect de l'invention, on utilise un catalyseur zéolithique lors de l'étape d'hydrocraquage à une température inférieure à celle de l'étape d'hydroraffinage. Il a été constaté avec surprise que ceci permettait de compléter l'hydrogénation des composés aromatiques et des polyaromatiques tout en permettant, néanmoins, de réaliser un craquage modéré de la charge, puisque ledit craquage est réalisé à des températures relativement basses. Ainsi, l'écart entre la température TR1 de l'étape d'hydroraffinage et la température TR2 d'hydrocraquage de l'étape est comprise entre 0 et 80°C. Cet écart est, de préférence, compris entre 5°C et 70°C, spécialement entre 10°C et 60°C, en particulier entre 15°C et 50°C. Alternativement, cet écart peut être compris entre 11°C et 70°C, de préférence entre 13°C et 60°C, en particulier entre 15°C et 50°C.

[0021] Le procédé de l'invention permet ainsi d'augmenter, lors de l'étape d'hydrocraquage, le nombre de cétane tout en diminuant la densité, d15/4, et la température, T95, de la coupe gazole. Le carburant produit répond ainsi aux spécifications futures les plus sévères.

[0022] Selon l'invention, le catalyseur utilisé lors de l'étape d'hydroraffinage du procédé de la présente invention, appelé également catalyseur d'hydroraffinage, comprend sur un support minéral amorphe, au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments, au moins un métal non noble du groupe VIII de cette même classification et au moins un élément promoteur. Les métaux des groupes VIB et VIII constituent l'élément hydro-déshydrogénant du catalyseur d'hydroraffinage.

[0023] De façon avantageuse, pendant l'étape d'hydroraffinage, la charge est mise en contact avec un catalyseur d'hydroraffinage comprenant au moins un support, au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique, au moins un élément du groupe VIII de cette même classification, au moins un élément promoteur, ce dernier étant déposé sur ledit catalyseur, éventuellement au moins un élément du groupe VIIB tel que le manganèse, et éventuellement au moins un élément du groupe VB tel que le niobium.

[0024] Selon l'invention, l'élément promoteur est choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor.

De préférence, le catalyseur d'hydroraffinage comprend comme éléments promoteurs du bore et/ou du silicium, ainsi qu'éventuellement et, de préférence, du phosphore. Les teneurs en bore, silicium, phosphore sont alors généralement comprises, pour chacun de ces éléments, entre 0,1 et 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, en particulier entre 0,1 et 10 % en poids. La présence de phosphore apporte au moins deux avantages au catalyseur d'hydroraffinage. Le phosphore facilite l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et il améliore également l'activité d'hydrogénation.

[0025] Les supports minéraux amorphes du catalyseur d'hydroraffinage peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ces supports du catalyseur d'hydroraffinage peuvent être choisis parmi l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles, la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les aluminates. Parmi les argiles, on peut choisir des argiles naturelles, telles que le kaolin ou la bentonite. De préférence, les supports utilisés contiennent de l'alumine, sous toutes ces formes connues par l'homme du métier, et de manière encore plus préférée sont des alumines, par exemple l'alumine gamma.

[0026] La fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur d'hydroraffinage est généralement remplie par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments et au moins un métal non noble du groupe VIII de cette même classification, ces métaux étant, de préférence, choisis parmi le molybdène, tungstène, nickel et cobalt. En particulier, cette fonction peut être assurée par la combinaison d'au moins un élément du groupe VIII (Ni, Co) avec au moins un élément du groupe VIB (Mo, W).

[0027] Selon un mode préféré de l'invention, le catalyseur d'hydroraffinage comprenant du phosphore est tel que la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids, de préférence entre 7 et 30 % en poids. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est, quant à lui, de préférence compris entre 20 et 1,25, de manière encore plus préférée entre 10 et 2. Par ailleurs, la concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 dans ce catalyseur est, de préférence, inférieure à 15 % poids, en particulier, inférieure à 10 % poids.

[0028] Selon un autre mode préféré de l'invention, le catalyseur d'hydroraffinage comprend du bore et/ou silicium, de préférence du bore et du silicium. Avantageusement, le catalyseur d'hydroraffinage comprend en pourcentage en poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- de 3 à 60 %, de préférence de 3 à 45 %, de manière encore plus préférée de 3 à 30 % d'au moins un métal du groupe VIB,
- de 0,5 à 30 %, de préférence de 0,5 à 25 %, de manière encore plus préférée de 0,5 à 20 % d'au moins un métal

du groupe VIII,- de 0,1 à 99 %, de préférence de 10 à 98 %, par exemple de 15 à 95 % d'au moins un support minéral amorphe,

- de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % de bore et/ou de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % de silicium,
- éventuellement de 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % de phosphore, et,
- éventuellement de 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.

[0029] D'une façon générale, sont préférées les formulations ayant les rapports atomiques suivants :

- un rapport atomique : métal du groupe VIII / métaux du groupe VIB, compris entre 0 et 1,
- un rapport atomique : B / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 3,
- un rapport atomique : Si / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 1,5,
- un rapport atomique : P / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 1,
- un rapport atomique : métal du groupe VIIA / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 2.

[0030] Un tel catalyseur d'hydroraffinage présente une activité en hydrogénation des hydrocarbures aromatiques, en hydrodéazotation et en hydrodésulfuration plus importante que les formules catalytiques sans bore et/ou silicium. Ce type de catalyseur présente également une activité et une sélectivité en hydrocraquage plus importante que les formules catalytiques connues dans l'art antérieur. Un catalyseur comprenant du bore et du silicium est particulièrement actif, ce qui induit, d'une part, une amélioration des propriétés hydrogénantes, hydrodésulfurantes, hydrodéazotantes et, d'autre part, une amélioration de l'activité en hydrocraquage par rapport aux catalyseurs utilisés habituellement dans les réactions d'hydroraffinage d'hydroconversion.

[0031] Selon un autre mode préféré de l'invention, les catalyseurs d'hydroraffinage préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor. D'autres catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine ou sur silice-alumine-oxyde de titane, dopée ou non, par au moins un élément compris dans le groupe des atomes constitué par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

[0032] De préférence, ce type de catalyseur d'hydroraffinage comprend :

- de 5 à 40 % en poids d'au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble (% oxyde),
- de 0,1 à 20 % en poids d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium (% oxyde),
- de 0 à 20 % en poids d'au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple),
- de 0 à 20 % en poids d'au moins un élément du groupe VIIA (fluor, chlore par exemple),
- de 0 à 60 % en poids d'au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple), et
- de 0,1 à 95 % en poids d'au moins une matrice, et de préférence l'alumine.

[0033] L'étape d'hydroraffinage est avantageusement réalisée à une pression allant de 5 à 15 MPa, de préférence de 6 à 13 MPa, de manière encore plus préférée de 7 à 11 MPa et à une température allant de 310°C à 420°C, de préférence de 320 à 400°C, de manière encore plus préférée de 340 à 400°C. Le recyclage d'hydrogène pur par volume de charge peut être avantageusement compris entre 200 et 2500 Nm^3/m^3 de charge, de préférence entre 300 et 2000 Nm^3/m^3. La vitesse spatiale peut être, quant à elle, comprise entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,1 et 3 exprimée en volume de charge liquide par volume de catalyseur et par heure.

[0034] La teneur en azote organique visée est généralement inférieure à 50 ppm massiques, de préférence inférieure à 20 ppm, en particulier inférieure à 10 ppm massiques.

[0035] De préférence, la totalité des produits issus de l'étape d'hydroraffinage est engagée dans l'étape d'hydrocraquage du procédé de l'invention. L'étape d'hydroraffinage et l'étape d'hydrocraquage ont généralement lieu dans au moins deux zones réactionnelles distinctes. Ces zones réactionnelles peuvent être contenues dans un ou plusieurs réacteurs.

[0036] Le catalyseur utilisé lors de l'étape d'hydrocraquage du procédé de l'invention, appelé également catalyseur d'hydrocraquage, comprends au moins une zéolithe qui peut être, de préférence, choisie dans le groupe constitué par la zéolithe Y (de type structural FAU), la zéolithe NU-86 et la zéolithe Bêta (de type structural BEA). Ce catalyseur d'hydrocraquage comprend, en outre, au moins un liant minéral (ou matrice) et un élément hydro-déshydrogénant. Ce catalyseur peut éventuellement comprendre au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le bore, le phosphore, le silicium, au moins un élément du groupe VIIA (chlore, fluor par exemple), au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple), et au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple).
Le catalyseur peut comprendre également, comme liant minéral, au moins une matrice minérale poreuse ou mal cris-

tallisée de type oxyde. On peut citer, à titre d'exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines, les aluminates, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircone, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélange.

[0037] La fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur d'hydrocraquage est généralement assurée par au moins un élément du groupe VIII non noble de la classification périodique des éléments (par exemple le cobalt et/ou le nickel) et éventuellement au moins un élément du groupe VIB de la même classification (par exemple le molybdène et/ou le tungstène).

[0038] De préférence, la fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur d'hydrocraquage est assurée par au moins un élément du groupe VIII non noble (par exemple le cobalt et/ou le nickel) et au moins un élément du groupe VIB (par exemple le molybdène et/ou le tungstène)

[0039] Ainsi, selon cet autre mode préféré de l'invention, le catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal du groupe VIII non noble, au moins un métal du groupe VIB, au moins une zéolithe et un liant minéral telle que l'alumine. De préférence, le catalyseur d'hydrocraquage comprend essentiellement du nickel, du molybdène, de l'alumine et une zéolithe choisi dans le groupe constitué par la zéolithe Y et la zéolithe NU-86.

[0040] Selon un autre mode préféré de l'invention, le catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le bore, le silicium et le phosphore. En outre, le catalyseur d'hydrocraquage comprend éventuellement au moins un élément du groupe VIIA, tel que le chlore et le fluor, éventuellement au moins un élément du groupe VIIB tel que le manganèse, et éventuellement au moins un élément du groupe VB tel que le niobium. Le bore, le silicium et/ou le phosphore peuvent être dans la matrice ou dans la zéolithe. De préférence ces composés sont déposés sur le catalyseur, et ils sont alors principalement localisés sur la matrice. Un catalyseur d'hydrocraquage préféré contient, comme élément(s) promoteur(s), du bore et/ou silicium déposé(s) avec, de préférence, en plus du phosphore utilisé comme élément promoteur. Les quantités introduites sont généralement de 0,1-20 % en poids de catalyseur calculé en oxyde.

Le catalyseur d'hydrocraquage comprend avantageusement :

- de 0,1 à 80 % en poids d'une zéolite choisie parmi les zéolithes Y, Bêta et NU-86,
- de 0,1 à 40 % en poids d'au moins un élément du groupe VIII, et éventuellement VIB, (exprimé en % oxyde),
- de 0,1 à 99,8 % en poids de liant minéral (ou matrice) (exprimé en % oxyde),
- de 0 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium (ajouté et non celui présent dans la zéolithe) (exprimé en % oxyde),
- de 0 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids d'au moins un élément du groupe VIIA,
- de 0 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids d'au moins un élément du groupe VIIB, et,
- de 0 à 60 % en poids, de préférence 0,1 à 60 % en poids d'au moins un élément du groupe VB.

[0041] La zéolite peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme, par exemple, les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou bien des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

[0042] Une zéolithe acide H-Y est particulièrement avantageuse et présente des spécifications spécifiques tels que :

- un rapport molaire global SiO_2/Al_2O_3 compris entre environ 6 et 70, de préférence entre environ 12 et 50,
- une teneur en sodium inférieure à 0,15 % en poids (déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C),
- un paramètre cristallin de la maille élémentaire compris entre 2,424 nm et 2,458 nm, de préférence entre 2,426 nm et 2,438 nm,
- une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de sodium par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85,
- une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m^2/g, de préférence supérieure à 550 m^2/g,
- une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C, pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %,
- éventuellement une répartition poreuse, déterminée par physisorption d'azote, comprenant entre 5 et 45 %, de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre situé entre 2 nm et 8 nm, et entre 5 et 45 %, de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre supérieur à 8 nm et généralement inférieur à 100 nm, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 2 nm.

[0043] Une zéolite Y désaluminée est également avantageuse et présente des spécifications spécifiques telles que :

- un paramètre cristallin compris entre 2,424 nm et 2,455 nm, de préférence entre 2,426 et 2,438 nm,

- un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 global supérieur à 8,
- une teneur en cations des métaux alcalino-terreux ou alcalins et/ou des cations des terres rares telle que le rapport atomique (n x M^{n+})/Al est inférieur à 0,8, de préférence inférieure à 0,5, en particulier à 0,1,
- une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T supérieure à 400 m^2/g de préférence supérieure à 550 m^2/g, et,
- une capacité d'adsorption d'eau à 25°C pour une valeur P/Po de 0,2, supérieure à 6 % poids.

[0044] Dans le cas d'un catalyseur utilisant une zéolithe Y désaluminée, ledit catalyseur comprend, en outre, au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante, et du silicium déposé sur ledit catalyseur.

[0045] Selon un mode avantageux de l'invention, un catalyseur comprenant une zéolithe Y partiellement amorphe est utilisée lors de l'étape d'hydrocraquage. On entend par zéolithe Y partiellement amorphe, un solide présentant :

- un taux de pic qui est inférieur à 0,40, de préférence inférieur à environ 0,30,
- une fraction cristalline exprimée par rapport à une zéolithe Y de référence sous forme sodique (Na) qui est inférieure à environ 60 %, de préférence inférieure à environ 50 %, ladite fraction étant déterminée par diffraction des rayons X.

[0046] De préférence, les zéolithes Y partiellement amorphes, solides entrant dans la composition du catalyseur d'hydrocraquage du procédé de l'invention présente l'une au moins, de préférence toutes, les autres caractéristiques suivantes :

- un rapport Si/Al global supérieur à 15, de préférence supérieur à 20 et inférieur à 150,
- un rapport Si/Al^{IV} de charpente supérieur ou égal au rapport Si/Al global,
- un volume poreux au moins égal à 0,20 ml par g de solide dont une fraction, comprise entre 8 % et 50 %, est constituée de pores ayant un diamètre d'au moins 50 Å,
- une surface spécifique de 210 à 800 m^2/g, de préférence de 250 à 750 m^2/g, en particulier de 300 à 600 m^2/g.

[0047] Les taux de pics et les fractions cristallines sont déterminés par diffraction des rayons X par rapport à une zéolithe de référence, en utilisant une procédure dérivée de la méthode ASTM D3906-97 « Détermination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type-Containing Materials ». On peut se référer à cette méthode pour les conditions générales d'application de la procédure et, en particulier, pour la préparation des échantillons et des références.

[0048] Un diffractogramme est composé des raies caractéristiques de la fraction cristallisée de l'échantillon et d'un fond, provoqué essentiellement par la diffusion de la fraction amorphe ou micro cristalline de l'échantillon (un faible signal de diffusion est lié à l'appareillage, air, porte échantillon, etc...). Le taux de pics d'une zéolithe est le rapport, dans une zone angulaire prédéfinie (typiquement 8 à 40° 2θ lorsqu'on utilise le rayonnement Kα du cuivre, 1 = 0,154 nm), de l'aire des raies de la zéolithe (pics) sur l'aire globale du diffractogramme (pics+fond). Ce rapport pics/(pics+fond) est proportionnel à la quantité de zéolithe cristallisée dans le matériau. Pour estimer la fraction cristalline d'un échantillon de zéolithe Y, on compare le taux de pics de l'échantillon à celui d'une référence considérée comme 100 % cristallisée (NaY par exemple). Le taux de pics d'une zéolithe NaY parfaitement cristallisée est de l'ordre de 0,55 à 0,60. Le taux de pics d'une zéolithe USY classique est de 0,45 à 0,55, sa fraction cristalline par rapport à une NaY parfaitement cristallisée est de 80 à 95 %.
Le taux de pics du solide faisant l'objet de la présente invention est inférieur à 0,4 et de préférence inférieur à 0,35. Sa fraction cristalline est donc inférieure à 70 %, de préférence inférieure à 60 %.

[0049] Les zéolites partiellement amorphes sont préparées selon les techniques généralement utilisées pour la désalumination, à partir de zéolites Y disponibles commercialement, c'est-à-dire qui présentent généralement des cristallinités élevées (au moins 80 %). Plus généralement on pourra partir de zéolites ayant une fraction cristalline d'au moins 60 %, ou d'au moins 70 %.

[0050] Les zéolithes Y utilisées généralement dans les catalyseurs d'hydrocraquage sont fabriquées par modification de zéolithes Na-Y disponibles commercialement. Cette modification permet d'aboutir à des zéolithes dites stabilisées, ultra-stabilisées ou encore désaluminées. Cette modification est réalisée par l'une au moins des techniques de désalumination, et par exemple le traitement hydrothermique, l'attaque acide. De préférence, cette modification est réalisée par combinaison de trois types d'opérations connues de l'homme de l'art : le traitement hydrothermique, l'échange ionique et l'attaque acide.

[0051] Selon un autre mode avantageux de l'invention, il peut être utilisé lors de l'étape d'hydrocraquage un catalyseur comprenant une zéolithe Y non désaluminée globalement et très acide. Par zéolithe non désaluminée globalement on entend une zéolithe Y (type structural FAU, faujasite) selon la nomenclature développée dans "Atlas of zeolites structure types", W.M. Meier, D.H. Olson et Ch. Baerlocher, 4th revised Edition 1996, Elsevier.

[0052] Pendant la préparation de cette zéolithe, le paramètre cristallin peut être réduit par extraction des aluminiums de la structure (ou charpente). Le rapport SiO_2/Al_2O_3 global reste généralement, quant à lui, inchangé du fait que les aluminiums n'ont pas été extraits chimiquement. Une telle zéolithe non désaluminée globalement a donc un rapport SiO_2/Al_2O_3 global qui reste également inchangée.

[0053] Cette zéolithe Y non désaluminée globalement peut se présenter sous forme soit hydrogénée, soit au moins partiellement échangée avec des cations métalliques, par exemple à l'aide de cations des métaux alcalino-terreux des cations de métaux de terres rares de numéro atomiques 57 à 71 inclus. Une zéolithe dépourvue de terre rare et d'alcalino-terreux est généralement préférée.

[0054] La zéolite Y globalement non désaluminée présente généralement un paramètre cristallin supérieur à 2,438 nm, un rapport SiO_2 / Al_2O_3 global inférieur à 8, un rapport molaire SiO_2 / Al_2O_3 de charpente inférieur à 21 et supérieur au rapport SiO_2 / Al_2O_3 global.

[0055] La zéolithe globalement non désaluminée peut être obtenue par tout traitement qui n'extrait pas les aluminiums de l'échantillon, tel que, par exemple, un traitement à la vapeur d'eau ou un traitement par $SiCl_4$.

[0056] Ainsi, selon un mode du procédé de l'invention le catalyseur d'hydrocraquage contient une matrice oxyde amorphe acide de type alumine dopée par du phosphore, une zéolithe Y non désaluminée globalement et très acide, et, éventuellement au moins un élément du groupe VIIA et notamment du fluor.

[0057] Parmi les zéolithes utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer la zéolithe Bêta de type structural BEA, selon la nomenclature développée dans "Atlas of Zeolites structures types", W. M. Meier, D. H. Olson et Ch. Baerlocher, 4th revised Edition 1996, Elsevier. Cette zéolithe Bêta peut être utilisée sous sa forme acide H-Bêta ou partiellement échangée par des cations. Le rapport Si/Al de la zéolithe Bêta peut être celui obtenu lors de sa synthèse ou bien elle peut subir des traitements de désalumination post-synthèse connus de l'homme du métier.

[0058] La zéolithe NU-86, qui peut également être avantageusement utilisée dans le procédé de l'invention, est décrit dans le brevet américain US 5,108,579. Cette zéolithe peut être utilisée sous sa forme acide H-NU-86 ou partiellement échangée par des cations. La zéolithe NU-86 peut également être utilisée après avoir subi un ou des traitements de désalumination post-synthèse de manière à augmenter son rapport Si/Al et en ajuster ainsi ses propriétés catalytiques. Les techniques de désalumination post-synthèse sont décrites dans le brevet américain US 6,165,439.

[0059] L'étape d'hydrocraquage est avantageusement réalisée à une pression allant de 5 à 15 MPa, de préférence de 6 à 13 MPa, de manière encore plus préférée de 7 à 11 MPa et à une température allant de 290 à 400°C, de préférence de 310°C à 390°C, de manière encore plus préférée de 320 à 380°C. Le recyclage d'hydrogène pur peut être compris entre 200 et 2500 Nm^3/m^3, de préférence entre 300 et 2000 Nm3/m3.

[0060] Préalablement à l'étape d'hydroraffinage et/ou l'étape d'hydrocraquage du procédé de la présente invention, le catalyseur d'hydroraffinage et/ou d'hydrocraquage peut être soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

[0061] Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'Homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

[0062] L'effluent en sortie de la deuxième zone réactionnelle correspondant à l'étape d'hydrocraquage du procédé selon l'invention peut-être soumis à une séparation dite finale (par exemple une distillation atmosphérique) de manière à séparer les gaz (tels que l'ammoniac NH_3 et l'hydrogène sulfuré (H_2S), ainsi que les autres gaz légers présents, l'hydrogène et les produits de conversion (coupe essence).

[0063] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

[0064] La charge traitée dans cet exemple est un gazole naphténo-aromatique issu d'une distillation et dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau 1 :

Caractéristiques physico-chimiques de la charge	
d15/4	0,9045
Teneur en S (% poids)	2,2
Cétane moteur	34

Tableau 1 : (suite)

Caractéristiques physico-chimiques de la charge	
Teneur en composés aromatiques (incluant les polyaromatiques)	47,2
Teneur en polyaromatiques	20,4
T95% (ASTM D86) (°C)	351

[0065] Cette charge a été introduite dans une unité de test catalytique comportant 2 réacteurs. Dans le réacteur en amont est mis en oeuvre un catalyseur comprenant de l'alumine, 3,6 % en poids de nickel (oxyde), 17,2 % en poids de molybdène (oxyde) et 4 % en poids de phosphore (oxyde), et dans le réacteur en aval un catalyseur zéolithique d'hydrocraquage comprenant de l'alumine, une zéolithe Y, du nickel et du molybdène.

[0066] Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Pression totale = 90 bars
H_2/HC = 1000 litres d'hydrogène / litre de charge
VVH globale = 0,6h^{-1}
TR1 = 360°C
TR2 = 348°C

[0067] L'effluent en sortie de l'unité a subi une distillation de manière à récupérer la fraction dont les composés ont un point d'ébullition supérieur à 150°C. Cette fraction a été ensuite analysée et les caractéristiques de ladite fraction sont regroupées dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2 :

Caractéristiques de la coupe 150°C$^+$ après traitement	
d15/4	0,8402
Teneur en S ppm poids	9
Cétane moteur	53
Teneur en composés aromatiques (% poids)	5,6
Teneur en composés polyaromatiques (% poids)	0,4
T95% (ASTM D86) (°C)	325

[0068] Le rendement de la fraction gazole en 150°C$^+$ est de 88 % poids (conversion de 12 % poids). Le tableau ci-dessus montre que toutes les caractéristiques de la coupe gazole 150°C$^+$ obtenue par le procédé selon l'invention sont significativement améliorées et permettent de répondre aux spécifications futures les plus sévères.

Exemple 2

[0069] La charge traitée dans cet exemple est identique à celle de l'exemple 1.

[0070] Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Pression totale = 90 bars
H_2/HC = 1000 litres d'hydrogène / litre de charge
VVH globale = 0,6h^{-1}
TR1 = 360°C
TR2 = 340°C

[0071] L'effluent en sortie de l'unité subit une distillation de manière à récupérer la fraction 150°C$^+$ qui est ensuite analysée et dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3 :

Caractéristiques de la coupe 150°C+ après traitement	
d15/4	0,8432
Teneur en S ppm poids	8
Cétane moteur	53
Teneur en composés aromatiques (% poids)	3,1
Teneur en composés polyaromatiques (% poids)	0,25
T95 % (ASTM D86) (°C)	339

[0072] Le rendement de la fraction gazole en 150°C+ est de 92 % poids (conversion de 8 % en poids). Le tableau ci-dessus montre que toutes les caractéristiques de la coupe gazole 150°C+ obtenue par le procédé selon l'invention sont également améliorées et permettent de répondre aux spécifications futures les plus sévères.

Exemple 3 (comparatif)

[0073] Pour une charge identique à celle de l'exemple 1, les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Pression totale = 90 bars
H_2/HC = 1000 litres d'hydrogène / litre de charge
vvh globale = $0.6h^{-1}$
TR1 = 360°C
TR2 = 380°C

L'effluent en sortie de l'unité subit une distillation de manière à récupérer la fraction 150°C+ qui est ensuite analysée et dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4 ci-après.

Tableau 4 :

Caractéristiques de la coupe 150°C+ après traitement	
d15/4	0,8112
Teneur en S ppm poids	6
Cétane moteur	44
Teneur en composés aromatiques (% poids)	12,9
Teneur en composés polyaromatiques (% poids)	1,2
T95 % (ASTM D86) (°C)	281

[0074] Le rendement de la fraction gazole en 150°C+ est de 43 % poids (conversion de 57 % poids). Le carburant obtenu ne présente pas une qualité en accord avec les contraintes imposées dans les pays industrialisés. On remarque, en particulier, que l'indice de cétane est au-dessous de 51.

Revendications

1. Procédé de transformation d'une coupe gazole comprenant :

a) au moins une étape d'hydroraffinage lors de laquelle on met en contact la coupe gazole avec un catalyseur, en présence d'hydrogène et à une température TR1, ledit catalyseur comprenant :

- un support minéral amorphe,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et

le fluor, et,

b) au moins une étape subséquente d'hydrocraquage lors de laquelle on met en contact au moins une partie des produits issus de l'étape d'hydroraffinage avec un catalyseur, en présence d'hydrogène et à une température TR2, ledit catalyseur comprenant

- au moins une zéolithe,
- un liant minéral, et,
- au moins un métal non noble du groupe VIII,

caractérisé en ce que la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'ensemble des deux étapes d'hydrocraquage et d'hydroraffinage, inférieure à 40 % en poids et, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 1 et 15 % en poids, et **en ce que** la température, TR2, de l'étape d'hydrocraquage, est inférieure à la température, TR1, de l'étape d'hydroraffinage et que l'écart entre les températures TR1 et TR2 est compris entre 0 et 80°C.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la coupe gazole constituant la charge comprend entre 20 % et 90 % en poids de composés aromatiques.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 5 et 15 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, sur l'ensemble des deux étapes d'hydroraffinage et d'hydrocraquage, inférieure à 35 %.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'écart entre la température TR1 de l'étape d'hydroraffinage et la température TR2 de l'étape d'hydrocraquage est comprise entre 5°C et 70°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'écart entre la température TR1 de l'étape d'hydroraffinage et la température TR2 de l'étape d'hydrocraquage est comprise entre 10°C et 60°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'écart entre la température TR1 de l'étape d'hydroraffinage et la température TR2 de l'étape d'hydrocraquage est comprise entre 15°C et 50°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydroraffinage comprend comme éléments promoteurs du bore et/ou du silicium, ainsi que du phosphore et **en ce que** les teneurs en bore, silicium, phosphore sont, pour chacun de ces éléments, comprises entre 0,1 et 20 % en poids.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**une fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur d'hydroraffinage est remplie par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène, et au moins un métal non noble du groupe VIII de cette même classification choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydroraffinage comprend du phosphore et est tel que :

- la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids,
- le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25,
- la concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 est inférieure à 15 % poids.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la zéolithe est choisie dans le groupe constitué par la zéolithe Y (de type structural FAU), la zéolithe NU-86 et la zéolithe Bêta (de type structural BEA).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le catalyseur utilisé lors de l'étape d'hydrocraquage comprend essentiellement au moins un métal du groupe VIII non noble, au moins un

métal du groupe VIB, au moins une zéolithe et un liant minéral telle que l'alumine.

13. Carburant susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 12.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 29 0340

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)
A	EP 0 093 552 A (MOBIL OIL CORP) 9 novembre 1983 (1983-11-09) * revendications 1,4,7-13 * * page 5, alinéa 1 - page 6, alinéa 1 * * page 7, alinéa 1 * * page 9, alinéa 1 * * page 13, alinéa 1 * * exemples 1-5 * -----	1,3-7,9, 11-13	C10G65/12
A	US 3 306 839 A (VAELL RAOUL P) 28 février 1967 (1967-02-28) * revendication 10 * * colonne 1, ligne 11 - ligne 15 * * colonne 4, ligne 8 - ligne 24 * * colonne 5, ligne 3 - ligne 7 * * colonne 5, ligne 46 - ligne 51 * * colonne 6, ligne 1 - ligne 5 * * colonne 6, ligne 34 * * colonne 7, ligne 52 * * exemples I,II * -----	1,2,8,9, 11-13	
A	EP 0 848 992 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 24 juin 1998 (1998-06-24) * revendications 1-7 * * page 6, ligne 1 - ligne 31 * * exemples 18,19 * -----	1,2,8-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C10G

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
La Haye	6 juin 2003	De Herdt, O.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 03 29 0340

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 members 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.

06-06-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	*Membre(s) de la* famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0093552 A	09-11-1983	US 4435275 A	06-03-1984
		BR 8302315 A	03-01-1984
		CA 1196879 A1	19-11-1985
		DE 3382738 D1	14-04-1994
		DE 3382738 T2	23-06-1994
		EP 0093552 A2	09-11-1983
		JP 7056035 B	14-06-1995
		JP 58201888 A	24-11-1983
		ZA 8303019 A	24-12-1984
US 3306839 A	28-02-1967	AUCUN	
EP 0848992 A	24-06-1998	DE 69711348 D1	02-05-2002
		DE 69711348 T2	24-10-2002
		EP 0848992 A1	24-06-1998
		JP 10180106 A	07-07-1998
		US 6037300 A	14-03-2000

EPO FORM P0460

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