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

(11) EP 1 496 099 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
12.01.2005 Bulletin 2005/02

(51) Int Cl.[7]: **C10G 65/04**, C10G 65/08, C10G 45/62, C10G 59/02

(21) Numéro de dépôt: **04291494.5**

(22) Date de dépôt: **14.06.2004**

(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 PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL HR LT LV MK

(30) Priorité: **11.07.2003 FR 0308570**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
- **Bournay, Laurent**
  69440 Chaussan (FR)
- **Casanave, Dominique**
  69360 St. Symphorien d'Ozon (FR)
- **Jolimaître, Elsa**
  75001 Lyon (FR)
- **Joly, Jean-Francois**
  69006 Lyon (FR)
- **Broutin, Paul**
  69630 Chaponost (FR)

(54) Procédé amélioré d'isomérisation d'une coupe C7 avec ouverture des cycles naphténiques

(57) On décrit un procédé de production d'un isomérat de RON au moins égal à 80 et contenant moins de 1% poids d'aromatiques à partir d'une coupe majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, et contenant des paraffines, des naphtènes et des aromatiques en proportion quelconque. Ledit procédé fait appel à au moins une unité d'isomérisation, au moins une unité d'ouverture des cycles naphténiques et au moins une unité de séparation ; ces unités sont combinées de manière à recycler jusqu'à épuisement le methylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées.

EP 1 496 099 A1

Description

Domaine de l'invention :

[0001] La suppression des alkyles de plomb dans les essences automobiles, et plus récemment la limitation des teneurs en composés aromatiques dans les essences (35% en 2005 contre 42 % actuellement) a généré un développement des procédés de production de paraffines ramifiées qui ont un bien meilleur indice d'octane que les paraffines linéaires, et en particulier un développement des procédés d'isomérisation des paraffines normales en paraffines ramifiées. Ces procédés revêtent actuellement une importance croissante dans l'industrie pétrolière.

[0002] Les schémas actuels de valorisation du naphta (coupe C_5-C_{10}) issu de la distillation atmosphérique du pétrole comprennent le plus souvent un fractionnement produisant :

- un naphta léger (coupe C_5-C_6) qui est envoyé à l'isomérisation,
- un naphta lourd (coupe C_7-C_{10}) qui est envoyé au reformage catalytique.

Le produit de l'isomérisation (ou isomérat) est exempt de composés aromatiques contrairement au réformat qui en contient en général une quantité importante du fait des réactions de déshydrocyclisation.
Isomérat et réformat sont habituellement envoyés au pool essence dans lequel peuvent intervenir également d'autres bases telles que l'essence issue du craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), ou des additifs tel que le méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE).
Les aromatiques présentent de hauts indices d'octane propices à leur utilisation dans les moteurs à allumage commandé, mais pour des raisons environnementales, les spécifications de plus en plus sévères conduisent à réduire la teneur totale en aromatiques dans les essences.
La spécification européenne prévoit dès 2005 de réduire à un maximum de 35 % en volume la teneur totale en aromatiques dans les supercarburants, alors qu'actuellement ladite teneur est de l'ordre de 42 % volume.
Ainsi, il est impératif de développer de nouveaux procédés permettant de synthétiser de nouvelles bases exemptes d'aromatiques mais présentant de forts indices d'octane.

[0003] Parmi ceux-ci, le procédé décrit dans la demande de brevet française FR-A-2,828,205 concerne un procédé d'isomérisation d'une charge C_5-C_8, la coupe C_{8+} du naphta étant envoyée au reforming. La charge C_5-C_8 est préalablement séparée en deux fractions, une première fraction riche en C_5-C_6 et une seconde fraction riche en C_7-C_8, ces deux fractions étant traitées séparément dans des zones réactionnelles distinctes.

[0004] La présente invention concerne plus particulièrement l'isomérisation de la seconde fraction riche en C_7-C_8 qui dans la pratique sera essentiellement une coupe C_7.

[0005] Le tableau ci-dessous donne l'indice d'octane recherche (RON) des principaux composés hydrocarbonés en C_7 qui sont présents dans cette seconde fraction ainsi que leur température normale d'ébullition.

	RON	teb (°C)
triméthyl 2-2-3 butane	112,1	80,8
diméthyl 2-2 pentane diméthyl 2-4 pentane	92,8 83,1	79,2 80,5
diméthyl 3-3 pentane	80,8	86
diméthyl 2-3 pentane	91,1	89,7
méthyl-2 hexane	42,4	90
méthyl-3 hexane	52	91,9
éthyl-3 pentane	65	93,4
n-heptane	0	98,4
diméthyl-1,1 cyclopentane	92,3	87,8
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	79,2	90,8
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	80,6	91,7

(suite)

	RON	teb (°C)
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	80,6	91,8
méthyl-cyclohexane	74,8	100,9
éthyl-cyclopentane	67,2	103,4
toluène	120	110,7

[0006] La considération des indices d'octane des différents isomères C_7 montre que les isomères du normal-heptane (n-C_7) présentant plusieurs ramifications, c'est-à-dire les di- et tribranchés possèdent un indice d'octane suffisamment élevé (de 80 à 110) pour pouvoir être envoyés directement dans le pool essence.

[0007] Par contre, les isomères ne présentant qu'une seule ramification ou monobranchés, présentent des indices d'octane insuffisants (42 pour le méthyl-2 hexane ; 52 pour le méthyl-3 hexane) pour être mélangés au pool essence. Ces composés doivent être le plus possible transformés en paraffines di- et /ou tribranchées dans le procédé d'isomérisation.

[0008] Concernant le normal-heptane, la problématique est plus forte encore : son indice d'octane étant nul, il doit impérativement être converti à épuisement dans le procédé d'isomérisation. On pourra tolérer jusqu'à 1 % pds de nC7 dans l'isomérat mais si possible moins de 0,5 % pds.

[0009] Par ailleurs, le toluène présent dans la charge fraîche est totalement hydrogéné en méthyl-cyclohexane soit dans une unité d'hydrogénation spécifique, soit dans l'unité d'isomérisation des paraffines. Or, le méthyl-cyclohexane qui est également présent dans la charge en quantité importante est très peu affecté par l'isomérisation, les catalyseurs d'isomérisation favorisant très peu l'ouverture des cycles naphténiques dans leurs conditions habituelles de mise en oeuvre. L'isomérat C_7 obtenu peut contenir jusqu'à 30 % pds de méthyl-cyclohexane : ce composé dont le RON est inférieur à 75 diminue notablement le RON de cet isomérat C_7. Afin de maximiser le RON de l'isomérat produit, il paraît donc intéressant de convertir le méthyl-cyclohexane en paraffines dans une unité d'ouverture de cycles, afin de réduire la teneur en méthyl-cyclohexane de l'isomérat C7. Ainsi la demande de brevet WO 02/07881 porte sur un catalyseur à base d'iridium sur silice-alumine permettant de réaliser la réaction d'ouverture des cycles naphténiques. Le brevet US 5,382,731 décrit un enchaînement d'un réacteur à ouverture de cycles naphténiques suivi d'un réacteur d'isomérisation en présence d'hydrogène et de chlore, cet ensemble de réactions étant appliqué à une charge à 6 atomes de carbone comportant 50 % poids de normal hexane, 14,5 % poids de méthyl-cyclopentane, 32% poids de cyclohexane et 3,9 %poids de benzène. Les brevets US 5,463,155 et US 5,770,042 décrivent un enchaînement d'un réacteur à ouverture de cycles naphténiques suivi d'un réacteur d'isomérisation complété par une séparation normale paraffines / isoparaffines dans le brevet US 5,770,042. La charge utilisée est un naphta défini comme une coupe pétrolière ayant de 4 à 7 atomes de carbone, avec une concentration en C_7 préférentiellement limitée à 20 % poids. Enfin, le brevet US 2,971,571 décrit un enchaînement d'une isomérisation suivie d'une colonne de distillation et d'un réacteur d'ouverture de cycles.

[0010] Le problème que cherche à résoudre la présente invention est celui de la production de bases d'essence à partir d'une coupe en C_7 qui répondent à un indice d'octane recherche (RON) d'au moins 80, avec une teneur en composés aromatiques limitée à 1% pds, ce qui permet d'anticiper la nouvelle réglementation sur les spécifications du pool essence.

[0011] La solution proposée dans la présente invention consiste en une combinaison d'unités connues nommément, au moins une unité d'isomérisation et au moins une unité d'ouverture des cycles naphténiques, la combinaison ayant comme caractéristique de réaliser un épuisement du méthyl-cyclohexane, et des paraffines en C_7 normales et mono branchées responsables de l'abaissement de l'indice d'octane. On entend par épuisement le fait de convertir lesdits composés par recyclage systématique dans une unité appropriée de la combinaison d'unités intégrées au procédé selon l'invention, les dits composés ayant été préalablement isolés dans au moins une unité de séparation.

[0012] Les nombreuses variantes qui seront décrites dans la suite du texte ont toutes en commun cette notion d'épuisement.

[0013] Par ailleurs, le toluène présent dans la charge fraîche est totalement hydrogéné ce qui permet de limiter la teneur en aromatiques dans l'isomérat produit.

L'art antérieur décrit ci-dessus fait apparaître individuellement les unités qui sont utilisées dans la présente invention, mais il ne les combine pas de la manière décrite par la Demanderesse, c'est-à-dire avec des recyclages à épuisement des paraffines normales et monobranchées, en particulier des paraffines normales et monobranchées en C_7 non converties d'une part, et des naphtènes, en particulier du méthyl-cyclohexane, et des aromatiques, en particulier du to-

luène, d'autre part.

Présentation sommaire de l'invention :

[0014] La présente invention concerne un procédé de production de paraffines multi-branchées à 7 atomes de carbone, permettant d'obtenir un isomérat ayant un indice d'octane au moins égal à 80 avec une teneur en composés aromatiques inférieure à 1 %, à partir d'une charge comprenant en majeure partie des hydrocarbures à 7 atomes de carbone appartenant aux familles des paraffines, des naphtènes et des aromatiques. Dans la suite de la description, on utilisera l'abréviation coupe C_7 pour désigner une charge comprenant une majeure partie d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, cette coupe C_7 étant généralement issue d'un naphta de première distillation, et ayant une composition chimique qui varie avec l'origine de la coupe naphta dans les fourchettes typiques données ci dessous :

- normal-heptane de 20 à 35 % poids,
- méthyl-2 hexane de 5 à 10 % poids,
- méthyl-3 hexane de 10 à 15% poids,
- méthyl-cyclohexane de 10 à 25 % poids,
- toluène de 4 à 15 % poids.

Cette coupe en C_7 est donc composée de paraffines en C_7, à peu près également réparties en paraffines monobranchées et normales, de naphtènes en C_7 dont le représentant principal est le méthyl-cyclohexane et d'aromatiques en C_7, dont l'unique représentant est le toluène.
L'objectif du procédé objet de la présente invention est de transformer cette coupe C_7 en une coupe contenant majoritairement, c'est-à-dire au moins 70% poids, de préférence au moins 85% poids, des paraffines en C_7 multi-branchées, c'est-à-dire présentant un degré de branchement supérieur ou égal à deux.
Ces paraffines multi-branchées vont conférer à la coupe correspondante un indice d'octane recherche (RON) élevé, c'est-à-dire d'au moins 80, et qui peut atteindre et même dépasser 87. Ce nombre d'octane peut en pratique être légèrement inférieur en raison de la présence résiduelle d'environ 10 % ou moins de paraffines normales et monobranchées.
La transformation de la coupe C_7 de départ en la coupe C_7 finale, composée d'une majorité de paraffines dibranchées nécessite plusieurs types de réaction :

1) la transformation des normales paraffines en paraffines branchées et des paraffines mono branchées en multibranchées qui est réalisée par une unité d'isomérisation travaillant sous pression partielle d'hydrogène, et qu'on appelle pour cette raison unité d'hydroisomérisation.
2) la transformation des naphtènes, essentiellement le méthyl-cyclohexane en paraffines multibranchées qui nécessite une première étape d'ouverture du cycle naphténique pour transformer le méthyl-cyclohexane en paraffines, puis la transformation ultérieure de ces paraffines en paraffines multibranchées dans l'unité d'isomérisation. L'unité d'ouverture des cycles naphténiques est également opérée sous pression partielle d'hydrogène.
3) la transformation du toluène en méthyl-cyclohexane qui a lieu soit dans une unité spécifique d'hydrogénation, soit dans l'unité d'isomérisation, soit dans l'unité d'ouverture de cycles.

[0015] L'invention porte plus précisément sur le traitement de la coupe à 7 atomes de carbone et permet de transformer la dite coupe C_7 issue du naphta de première distillation en une coupe à 7 atomes de carbone composée d'une majorité de paraffines di et tribranchées, c'est-à-dire contenant au moins 70% poids, de préférence au moins 85% poids de paraffines multibranchées.
[0016] Pour réaliser ces transformations, le procédé fait appel à au moins une unité d'isomérisation, une unité d'ouverture des cycles naphténiques et une étape de séparation comportant au moins une colonne à distiller, éventuellement complétée par une unité permettant d'effectuer la séparation des normales et mono- paraffines d'une part, et des paraffines di- et tribranchées d'autre part. Ces unités sont combinées de manière à recycler jusqu'à épuisement le méthylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées.
De manière générale, une unité pourra comporter un ou plusieurs réacteurs.
Les schémas qui sont décrits dans la présente invention permettent de répondre à la demande d'octane dans le respect des teneurs admissibles en aromatiques dans l'essence, en maximisant la formation de composés paraffiniques multibranchés après avoir séparé la coupe naphta d'origine en 3 fractions:

1) une fraction de tête comportant essentiellement les composés à 5 et 6 atomes de carbone qui est envoyée dans une isomérisation spécifique dont les conditions opératoires et le catalyseur peuvent être différents de ceux utilisés pour l'isomérisation de la coupe C_7.

2) une fraction à 7 atomes de carbone qui fait l'objet du traitement décrit dans la présente invention et qui aboutit à un effluent à 7 atomes de carbone contenant au moins 70 % poids, de préférence au moins 85% poids, de paraffines di et tribranchées et dont le nombre d'octane est d'au moins 80, de préférence compris entre 80 et 87. Cette fraction à 7 atomes de carbone pourra éventuellement avant le traitement décrit dans la présente invention subir un prétraitement permettant de réduire jusqu'à des valeurs inférieures à 0,5 % poids la teneur en toluène au travers d'une unité spécifique d'hydrogénation.

3) une fraction de fond contenant essentiellement les composés à 8 atomes de carbone et plus qui est envoyée dans une unité de reformage catalytique.

La présente invention porte donc sur le traitement de la fraction à 7 atomes de carbone issue du fractionnement décrit ci-dessus, mais étant donné les performances de l'unité de fractionnement du naphta, on pourra trouver dans la dite coupe C_7 jusqu'à 10 % de composés plus légers ayant 6 atomes de carbone ou moins, et jusqu'à 10 % de composés plus lourds ayant 8 atomes de carbone et plus.

Description de l'invention :

[0017] La présente invention a pour objet un procédé de production d'un isomérat de RON au moins égal à 80 et contenant moins de 1% poids d'aromatiques à partir d'une coupe majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, et contenant des paraffines, des naphtènes et des aromatiques, le dit procédé comprenant au moins une unité d'isomérisation, au moins une unité d'ouverture des cycles naphténiques et au moins une unité de séparation, caractérisé en ce que les dites unités sont combinées de manière à recycler jusqu'à épuisement le methylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées. Dans la coupe initiale majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, les paraffines, les naphtènes et les aromatiques sont en proportion quelconque.

On entend par épuisement le fait de convertir le methylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées par recyclage systématique dans une unité appropriée de la combinaison d'unités intégrées au procédé selon l'invention, les dits composés ayant été préalablement isolés dans au moins une unité de séparation.

Le procédé selon l'invention présente de nombreuses variantes en fonction du point d'introduction de la charge fraîche et des différents recyclages vers l'unité d'isomérisation ou l'unité d'ouverture de cycles destinés à réaliser l'épuisement des paraffines linéaires ou mono-branchées, essentiellement en C7, d'une part et des composés naphténiques, en particulier le methylcyclohexane et aromatiques, en particulier le toluène d'autre part. Ces variantes permettent toutes de produire un isomérat de RON au moins égal à 80 et contenant moins de 1 % poids d'aromatiques à partir d'une coupe majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, et contenant des paraffines, des naphtènes et des aromatiques en proportion quelconque.

[0018] Dans les variantes 1 à 6 décrites ci-après, au moins une des unités de séparation est une colonne de distillation alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, et dont on extrait a) un flux de tête qui, après éventuelle séparation supplémentaire, donne l'isomérat produit, b) un flux latéral, qui alimente seul ou en mélange une des unités d'isomérisation, à partir duquel on convertit à épuisement les paraffines normales et monobranchées, et c) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le methylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

On pourra tolérer jusqu'à 1 % poids de nC7 dans l'isomérat constituant le flux de tête mais si possible moins de 0,5 % pds.

Dans la variante préférée des variantes 1 à 6 précédemment décrite (Cf figure 1), une première unité d'isomérisation est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de l'isomérisation, après stabilisation, étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente la colonne de distillation, et l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la dite colonne, l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles étant recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral issu de la dite colonne.

[0019] Dans une seconde variante de l'invention, une unité d'isomérisation est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de l'isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente la colonne de distillation et l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la dite colonne, l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles étant recyclé en mélange avec la charge fraîche en entrée de la dite colonne.

[0020] Dans une troisième variante de l'invention, une des unités d'isomérisation, appelée première isomérisation, est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de cette première isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente une seconde unité d'isomérisation distincte de la première unité d'isomérisation, l'effluent de cette seconde unité d'isomérisation étant, après stabilisation, envoyé comme charge de la colonne de distillation et l'unité d'ouverture de cycles étant alimentée par le flux de fond de la colonne de distillation, l'effluent de l'unité

d'ouverture de cycles étant recyclé en mélange avec la charge fraîche à l'entrée de la seconde unité d'isomérisation. Dans une quatrième variante de l'invention, une des unités d'isomérisation, appelée première isomérisation, est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de cette première isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente l'unité d'ouverture de cycles, l'effluent de cette unité d'ouverture de cycles alimente une seconde unité d'isomérisation distincte de la première isomérisation, et l'effluent de cette seconde unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente la colonne de distillation, le flux de fond de la colonne de distillation alimentant en mélange avec la charge fraîche l'unité d'ouverture de cycles.

[0021] Dans une cinquième variante de l'invention, une des unités d'isomérisation, appelée première isomérisation, est alimentée par le soutirage latéral issu de la colonne de distillation, l'effluent de cette première isomérisation après stabilisation étant renvoyé à la colonne de distillation sur un plateau situé au dessus du plateau de soutirage latéral, la charge fraîche alimente la colonne de distillation, et le flux de fond de la colonne de distillation alimente l'unité d'ouverture de cycles, l'effluent de cette unité d'ouverture de cycles alimente une seconde unité d'isomérisation distincte de la première isomérisation, l'effluent de cette seconde isomérisation, après stabilisation, alimente en mélange avec la charge fraîche la colonne de distillation.

[0022] Dans une sixième variante du procédé selon l'invention, également applicable à chacune des variantes déjà citées (de 1 à 5), le flux de tête de la colonne de distillation est envoyé dans une unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées soit en entrée de la colonne, en mélange avec la charge fraîche, soit en entrée de la première unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat produit.

[0023] L'unité de séparation utilisée pourra être basée sur toute technique connue de l'homme de l'art par exemple une unité d'adsorption sur tamis moléculaire telle que celle décrite dans la demande de brevet US2002/0045793 A1. L'adsorbant utilisé dans ladite unité pourra être tout adsorbant connu de l'homme de l'art permettant de faire cette séparation, par exemple les adsorbants décrits dans le brevet US 6 353 144, la demande de brevet FR 02/09841 (adsorbant non-homogène constitué d'au moins un cristal formé d'un coeur et d'une couche extérieure continue présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5) et la demande de brevet US2002/0045793 A1. On peut également envisager d'utiliser un ou plusieurs modules membranaires pour cette séparation, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A1- 0 922 748.

[0024] Pour chacune des variantes 1 à 6, la colonne de distillation pourra éventuellement être du type colonne à paroi interne (divided-wall column dans la terminologie anglo-saxonne), qui est une technologie qui s'applique bien au cas où l'on a un soutirage latéral.

[0025] Dans les variantes 7 à 9 décrites ci-après, l'une des unités de séparation mise en jeu est alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, et on extrait de cette unité de séparation d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et naphténiques qui alimente une colonne de distillation dont on extrait a) un flux de tête qui est l'isomérat produit, et b) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le methylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

[0026] On pourra tolérer jusqu'à 1 % poids de nC7 dans l'isomérat constituant le flux de tête mais si possible moins de 0,5 % pds.

[0027] Dans une septième variante du procédé selon l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'isomérisation, l'effluent d'isomérisation, après stabilisation, alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec la charge fraîche, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphténiques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphténiques est envoyé en charge de l'unité d'ouverture de cycles, dont l'effluent est recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec la charge fraîche et le recycle provenant de l'unité de séparation.

[0028] Dans une huitième variante du procédé selon l'invention, la charge fraîche alimente, après stabilisation, l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphténiques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphténiques est envoyé en charge de l'unité d'ouverture de cycles, dont l'effluent est recyclé en mélange avec la charge fraîche et l'effluent de l'unité d'isomérisation en entrée de la stabilisation.

[0029] Dans une neuvième variante du procédé selon l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de l'unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphténiques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphténiques est recyclé en charge de l'unité d'ouverture

de cycles en mélange avec la charge fraîche.

[0030] Dans les variantes 10 à 13 décrites ci-après, l'une des unités de séparation mise en jeu est une colonne de distillation alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, dont on extrait a) un flux de tête qui alimente une seconde unité de séparation dont on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une des unités d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui est l'isomérat produit, et b) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le méthylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

On pourra tolérer jusqu'à 1 % poids de nC7 dans l'isomérat mais si possible moins de 0,5 % pds.

[0031] Dans une dixième variante du procédé selon l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'isomérisation, l'effluent d'isomérisation, après stabilisation, alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec la charge fraîche, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne de distillation riche en naphténiques est envoyé en charge d'une unité d'ouverture de cycles dont l'effluent est recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec la charge fraîche et le recycle provenant de l'unité de séparation.

[0032] Dans une onzième variante du procédé selon l'invention, la charge fraîche alimente, après stabilisation, la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une première unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne riche en naphténiques est envoyé en charge d'une unité d'ouverture de cycles dont l'effluent est envoyé en charge d'une seconde unité d'isomérisation dont l'effluent est recyclé en mélange avec la charge fraîche et l'effluent recyclé de la première unité d'isomérisation en entrée de la stabilisation.

[0033] Dans une douzième variante du procédé selon l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de cette unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

[0034] Dans une treizième variante du procédé selon l'invention, la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité, après stabilisation, alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont envoyées en entrée d'une première unité d'isomérisation dont l'effluent est recyclé en entrée de stabilisation en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne alimente une seconde unité d'isomérisation, dont l'effluent est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

[0035] Au sens de la présente invention et des différentes variantes du procédé selon l'invention, on entend par flux "riche" en un composé, un flux dont la composition pondérale est telle que ledit composé représente au moins 50% poids, de préférence au moins 65 % poids et de manière encore plus préférée au moins 80% poids de la composition totale.

[0036] Pour chacune des variantes 1 à 13, l'hydrogénation du toluène peut être réalisée dans une unité d'hydrogénation spécifique. Cette unité peut être placée de manière à traiter l'ensemble de la charge fraîche, ou de manière à traiter uniquement la charge de l'unité d'ouverture de cycles ou d'une des unités d'isomérisation.

[0037] La description détaillée de l'invention est faite au moyen de la figure 1 qui présente un schéma de procédé de l'invention dans une de ses variantes préférées. La description détaillée de cette variante inclut l'exemple qui l'illustre.

D'autres variantes sont possibles, mais ne seront pas toutes décrites de manière détaillée.

[0038] Dans l'exemple qui illustre la variante préférée (Cf figure 1), la charge à traiter (1) est introduite dans une colonne à distiller (A) comportant 88 plateaux réels au niveau du plateau 50. La charge fraîche (1) a dans l'exemple considéré la composition suivante (en % poids) et un débit massique donné ci-après :

	% poids
diméthyl 2-3 butane	0,01
méthyl-2 pentane	0,10
méthyl-3 pentane	0,14
n-hexane	1,41

(suite)

	% poids
méthyl-cyclopentane	0,79
cyclohexane	1,64
benzène	0,18
triméthyl 2-2-3 butane	0,06
diméthyl 2-2 pentane	0,15
diméthyl 2-3 pentane	3,66
diméthyl 2-4 pentane	0,42
diméthyl 3-3 pentane	0,24
méthyl-2 hexane	9,39
méthyl-3 hexane	12,68
éthyl-3 pentane	1,16
n-heptane	31,20
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,89
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,40
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	2,29
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	4,33
méthyl-cyclohexane	12,43
éthyl-cyclopentane	0,70
toluène	13,23
C_{8+}	0,50
débit total (kg /h)	11117

[0039] En tête de la colonne (A) sort un flux (2) qui correspond à l'isomérat produit et dont la composition pondérale et le débit massique sont les suivants :

isopentane	4,23
diméthyl 2-2 butane	0,22
diméthyl 2-3 butane	0,18
méthyl-2 pentane	0,83
méthyl-3 pentane	0,53
n-hexane	2,21
méthyl-cyclopentane	0,97
cyclohexane	1,93
benzène	0,18
triméthyl 2-2-3 butane	8,12
diméthyl 2-2 pentane	22,04
diméthyl 2-3 pentane	0,88
diméthyl 2-4 pentane	47,23
diméthyl 3-3 pentane	3,07
méthyl-2 hexane	4,34
méthyl-3 hexane	1,79
éthyl-3 pentane	0,06
n-heptane	0,50

(suite)

diméthyl-1,1 cyclopentane	0,20
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,08
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,07
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,06
méthyl-cyclohexane	0,28
éthyl-cyclopentane	0,00
toluène	0,00
C_{8+},	0,00
débit total (kg /h)	9317

[0040] Le RON de cet isomérat (flux 2) est de 84,2 et sa teneur en aromatiques est de 0,18 % pds.
Au niveau du plateau 44 est soutiré un flux (3) contenant une majorité (au moins 70%) de normal-heptane et de paraffines en C_7 monobranchées.
Au niveau du fond de la colonne (A) est soutiré un flux (4) qui est un flux riche en methylcyclohexane, toluène et n-heptane.
Ce flux (4) est envoyé dans une unité d'hydrogénation spécifique du toluène (B) puis dans une unité d'ouverture de cycles (C) qui produit un effluent (5) contenant principalement un mélange de paraffines résultant pour partie de l'ouverture des cycles, ainsi que le méthylcyclohexane non converti, le toluène étant totalement hydrogéné.
[0041] Le catalyseur utilisé pour l'unité d'ouverture de cycles pourra être tout catalyseur permettant de convertir par ouverture de cycle au moins 5% du méthylcyclohexane présent dans le mélange à traiter. Dans l'exemple illustrant la variante préférée, l'unité d'ouverture de cycles met en oeuvre un catalyseur à base d'iridium déposé sur alumine ou silice-alumine, tel que celui décrit dans la demande de brevet WO 02 /07881.
[0042] L'unité d'ouverture de cycles est opérée dans les conditions suivantes :
Température = 300 °C
Pression = 14 bar.eff
PPH=10h^{-1}
Ratio molaire hydrogène/hydrocarbure = 6 moles/mole
[0043] La composition pondérale et le débit massique (hors hydrogène) du flux (5) correspondant à l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles sont les suivants :

C_{5-}	1,82
paraffines C_5	3,69
paraffines C_6	1,72
méthyl-cyclopentane	0,00
cyclohexane	0,00
benzène	0,00
paraffines C_7	71,13
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,39
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,37
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,40
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,40
méthyl-cyclohexane	19,18
éthyl-cyclopentane	0,39
toluène	0,00
C_{8+}	0,51
débit total (kg/h)	10962

[0044] Le flux (5) est mélangé avec le flux (3) pour donner un flux (6) qui est introduit dans une unité d'isomérisation (D) mettant en oeuvre un catalyseur à base de platine sur alumine chlorée tel que décrit dans la demande de brevet

US2002/0002319 A1.
L'unité d'isomérisation travaille aux conditions suivantes :
Température = 90 °C
Pression = 30 bar.eff
PPH = 1 h^{-1}
Ratio molaire hydrogène/hydrocarbure = 0,2 mole/mole

[0045] La composition pondérale et le débit massique (hors hydrogène) du flux (7) correspondant à l'effluent de l'unité d'isomérisation sont les suivants :

C_{5-}	2,54
isopentane	0,56
diméthyl 2-2 butane	0,03
diméthyl 2-3 butane	0,02
méthyl-2 pentane	0,10
méthyl-3 pentane	0,05
n-hexane	0,12
méthyl-cyclopentane	0,04
cyclohexane	0,10
benzène	0,00
triméthyl 2-2-3 butane	1,63
diméthyl 2-2 pentane	3,26
diméthyl 2-3 pentane	4,08
diméthyl 2-4 pentane	8,16
diméthyl 3-3 pentane	4,08
méthyl-2 hexane	22,04
méthyl-3 hexane	16,32
éthyl-3 pentane	0,82
n-heptane	21,22
diméthyl-1,1 cyclopentane	0,33
cis-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,32
trans-diméthyl-1,3 cyclopentane	0,34
trans-diméthyl-1,2 cyclopentane	0,32
méthyl-cyclohexane	13,20
éthyl-cyclopentane	0,32
toluène	0,00
C_{8+}	0,00
débit total (kg /h)	70847

[0046] L'effluent (7) de l'unité d'isomérisation est envoyé dans une colonne de stabilisation (E) d'où l'on sort en tête un flux (9) comprenant les gaz légers qui résultent des réactions de craquage au sein de l'unité d'isomérisation (coupe C_{5-}) et en fond un flux (8) dont la composition est très proche de celle du flux (7) et qui est réintroduit en tête de la colonne (A) au niveau du plateau 12.
Le débit massique (hors hydrogène) du flux (9) s'élève à 1800 kg/h.
On peut vérifier globalement que le débit massique du flux (1) est égal à la somme des débits massiques des flux (2) et (9).

Revendications

1. Procédé de production d'un isomérat de RON au moins égal à 80, formé d'au moins 70% poids de paraffines en C7 multibranchées et contenant moins de 1 % poids d'aromatiques à partir d'une coupe majoritairement constituée d'hydrocarbures à 7 atomes de carbone, et contenant des paraffines, des naphtènes et des aromatiques, le dit

procédé comprenant au moins une unité d'isomérisation, au moins une unité d'ouverture des cycles naphténiques et au moins une unité de séparation, **caractérisé en ce que** les dites unités sont combinées de manière à recycler jusqu'à épuisement le methylcyclohexane, le toluène et les paraffines normales et monobranchées.

2. Procédé suivant la revendication 1 **caractérisé en ce qu'**au moins une des unités de séparation est une colonne de distillation alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, et dont on extrait a) un flux de tête qui, après éventuelle séparation supplémentaire, donne l'isomérat produit, b) un flux latéral qui alimente seul ou en mélange une des unités d'isomérisation, à partir duquel on convertit à épuisement les paraffines normales et monobranchées, et c) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le methylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

3. Procédé selon la revendication 2 **caractérisé en ce qu'**une première unité d'isomérisation est alimentée par un soutirage latéral issu de ladite colonne de distillation, l'effluent de l'isomérisation, après stabilisation, étant renvoyé à ladite colonne de distillation sur un plateau situé au-dessus du plateau de soutirage latéral.

4. Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente la colonne de distillation et que l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la dite colonne, l'effluent de cette unité d'ouverture de cycles étant recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral issu de la dite colonne.

5. Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente la colonne de distillation, et que l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la dite colonne, l'effluent de cette unité d'ouverture de cycles étant recyclé en mélange avec la charge fraîche en entrée de la dite colonne.

6. Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente une seconde unité d'isomérisation, l'effluent de cette seconde unité d'isomérisation étant, après stabilisation, envoyé comme charge de la colonne de distillation, et **en ce que** l'unité d'ouverture de cycles est alimentée par le flux de fond de la colonne de distillation, l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles étant recyclé en mélange avec la charge fraîche à l'entrée de ladite seconde unité d'isomérisation.

7. Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente l'unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une seconde unité d'isomérisation, l'effluent de cette seconde unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente la colonne de distillation et **en ce que** le flux de fond de la colonne de distillation alimente en mélange avec la charge fraîche l'unité d'ouverture de cycles.

8. Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente la colonne de distillation et que le flux de fond de la colonne de distillation alimente l'unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une seconde unité d'isomérisation, l'effluent de cette seconde unité d'isomérisation, après stabilisation, alimente en mélange avec la charge fraîche la dite colonne de distillation.

9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8 dans lequel le flux de tête de la colonne de distillation est envoyé dans une unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclés soit en entrée de la colonne, en mélange avec la charge fraîche, soit en entrée de la première unité d'isomérisation, en mélange avec le flux de soutirage latéral et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées.

10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9 dans lequel, la colonne de distillation est du type colonne à paroi interne.

11. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** l'une des unités de séparation mise en jeu est alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, et que l'on extrait de cette unité de séparation d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et naphténiques qui alimente une colonne de distillation dont on extrait a) un flux de tête qui est l'isomérat produit, et b) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le methylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

12. Procédé selon la revendication 11 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de la dite unité, après stabilisation, alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec la charge

fraîche, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphténiques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphténiques est envoyé en charge de l'unité d'ouverture de cycles, dont l'effluent est recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec la charge fraîche et le recycle provenant de l'unité de séparation.

13. Procédé selon la revendication 11 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente, après stabilisation, l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphténiques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphténiques est envoyé en charge d'une unité d'ouverture de cycles, dont l'effluent est recyclé en mélange avec la charge fraîche et l'effluent de l'unité d'isomérisation en entrée de la stabilisation.

14. Procédé selon la revendication 11 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de cette unité d'isomérisation après stabilisation alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées et en cycles naphténiques qui alimente la colonne de distillation dont le flux de tête constitue l'isomérat, et dont le flux de fond riche en naphténiques est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

15. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** l'une des unités de séparation mise en jeu est une colonne de distillation alimentée par un mélange de différents flux dont l'un au moins est issu de la charge fraîche, dont on extrait a) un flux de tête qui alimente une seconde unité de séparation dont on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une des unités d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui est l'isomérat produit, et b) un flux de fond à partir duquel on recycle à épuisement le toluène et le methylcyclohexane contenus dans la charge fraîche.

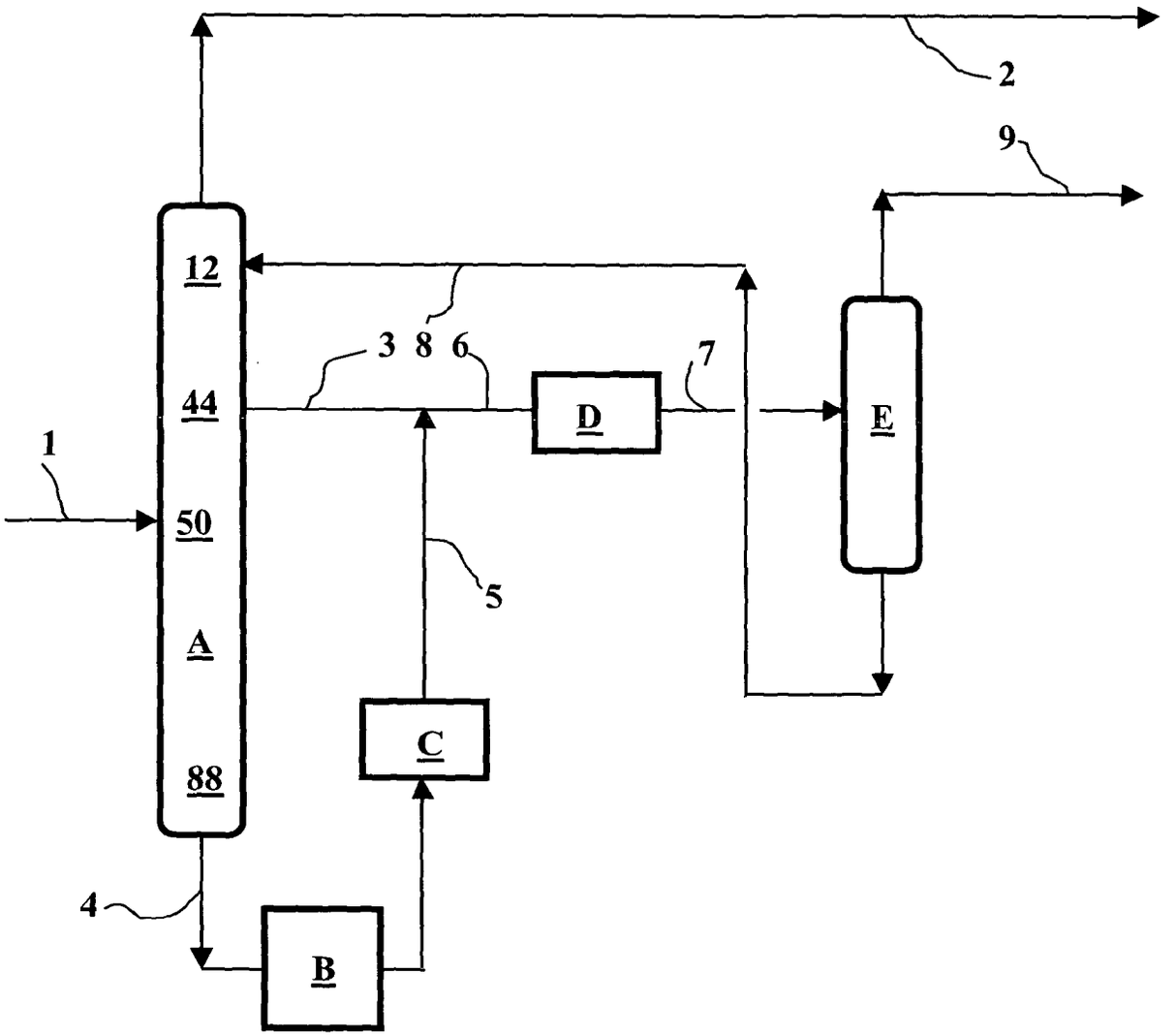
16. Procédé selon la revendication 15 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de la dite unité après stabilisation alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec la charge fraîche, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne riche en naphténiques est envoyé en charge d'une unité d'ouverture de cycles dont l'effluent est recyclé en entrée de l'unité d'isomérisation en mélange avec la charge fraîche et le recycle provenant de l'unité de séparation.

17. Procédé selon la revendication 15 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente après stabilisation la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée d'une première unité d'isomérisation, et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne riche en naphténiques est envoyé en charge d'une unité d'ouverture de cycles dont l'effluent est envoyé en charge d'une seconde unité d'isomérisation dont l'effluent est recyclé en mélange avec la charge fraîche et l'effluent recyclé de la première unité d'isomérisation en entrée de la stabilisation.

18. Procédé selon la revendication 15 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité alimente une unité d'isomérisation, l'effluent de cette unité d'isomérisation après stabilisation alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont recyclées en entrée de l'unité d'isomérisation, en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

19. Procédé selon la revendication 15 **caractérisé en ce que** la charge fraîche alimente une unité d'ouverture de cycles, l'effluent de la dite unité après stabilisation alimente la colonne de distillation dont le flux de tête alimente l'unité de séparation de laquelle on extrait d'une part les normales et mono paraffines qui sont envoyées en entrée d'une première unité d'isomérisation dont l'effluent est recyclé en entrée de stabilisation en mélange avec l'effluent de l'unité d'ouverture de cycles et d'autre part un flux riche en paraffines di et tribranchées qui constitue l'isomérat, le flux de fond de la colonne alimente une seconde unité d'isomérisation dont l'effluent est recyclé en charge de l'unité d'ouverture de cycles en mélange avec la charge fraîche.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 **caractérisé en ce que** le toluène est hydrogéné dans une unité d'hydrogénation spécifique, cette unité étant placée soit de manière à traiter l'ensemble de la charge fraîche, soit de manière à traiter uniquement la charge de l'unité d'ouverture de cycles ou d'une des unités d'isomérisation.


2
9
12
44
50
A
88
1
3
8
6
7
D
E
5
C
4
B

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 29 1494

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)
X	US 2 915 571 A (VLADIMIR HAENSEL) 1 décembre 1959 (1959-12-01) * revendication 1; figure * * colonne 2, ligne 43-48 * * colonne 3, ligne 20-26 * * colonne 7, ligne 16-25 * * colonne 8, ligne 15-21 * * colonne 10, ligne 62 - colonne 14, ligne 27 *	1-20	C10G65/04 C10G65/08 C10G45/62 C10G59/02
D,Y	US 5 463 155 A (GALPERIN LEONID B ET AL) 31 octobre 1995 (1995-10-31) * revendications 1,11,14,16; figure; exemples 6,7 * * colonne 2, ligne 37-43 * * colonne 3, ligne 5-46 * * colonne 4, ligne 12-40 *	1-20	
D,Y	US 5 382 731 A (SANTIESTEBAN JOSE G ET AL) 17 janvier 1995 (1995-01-17) * revendications 1,6,11; figure 1 * * colonne 3, ligne 47-56 * * colonne 11, ligne 45 - colonne 12, ligne 29 *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C10G C07C
Y	US 5 334 792 A (DEL ROSSI KENNETH J ET AL) 2 août 1994 (1994-08-02) * revendications 1,9,18; figure 1 * * colonne 1, ligne 58-66 * * colonne 3, ligne 30-39 * * colonne 9, ligne 21-30 * * colonne 10, ligne 58 - colonne 11, ligne 43 *	1-20	

-/--

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
Munich	22 octobre 2004	Harf, J

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)

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 29 1494

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,Y	FR 2 828 205 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 7 février 2003 (2003-02-07) * revendications 1,2,11; exemples 2,3; tableaux 2,3,5 * * page 5, ligne 20-26 *	1-20	
A	US 6 156 950 A (MILLOT BENOIT ET AL) 5 décembre 2000 (2000-12-05) * revendication 1 * * colonne 2, ligne 16-26 *	1-20	
A	EP 0 473 828 A (UOP INC) 11 mars 1992 (1992-03-11) * revendications 1,4; figure * * page 2, ligne 32-36 * * page 8, ligne 36-39 *	1-20	
D,A	-& EP 0 922 748 A (INST FRANCAIS DU PETROL (FR)) 16 juin 1999 (1999-06-16)	1-20	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
Munich	22 octobre 2004	Harf, J

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 04 29 1494

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.

22-10-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2915571	A	01-12-1959	AUCUN		
US 5463155	A	31-10-1995	US	5770042 A	23-06-1998
US 5382731	A	17-01-1995	AU	683913 B2	27-11-1997
			AU	7367094 A	20-02-1995
			CA	2169637 A1	02-02-1995
			DE	69422814 D1	02-03-2000
			DE	69422814 T2	12-10-2000
			DK	710221 T3	17-04-2000
			EP	0710221 A1	08-05-1996
			ES	2141245 T3	16-03-2000
			WO	9503262 A1	02-02-1995
US 5334792	A	02-08-1994	AU	4930493 A	09-05-1994
			WO	9408921 A1	28-04-1994
FR 2828205	A	07-02-2003	FR	2828205 A1	07-02-2003
			EP	1417283 A1	12-05-2004
			WO	03014265 A1	20-02-2003
US 6156950	A	05-12-2000	FR	2771418 A1	28-05-1999
			BR	9805035 A	07-12-1999
			CN	1226547 A	25-08-1999
			DE	69818201 D1	23-10-2003
			DE	69818201 T2	01-04-2004
			EP	0922748 A1	16-06-1999
			JP	11236574 A	31-08-1999
EP 0473828	A	11-03-1992	US	4956521 A	11-09-1990
			AU	630494 B2	29-10-1992
			AU	6138690 A	05-03-1992
			EP	0473828 A1	11-03-1992
			JP	1909608 C	09-03-1995
			JP	4124149 A	24-04-1992
			JP	6039407 B	25-05-1994
			US	5055633 A	08-10-1991
			US	5055634 A	08-10-1991
EP 0922748	A	16-06-1999	FR	2771418 A1	28-05-1999
			BR	9805035 A	07-12-1999
			CN	1226547 A	25-08-1999
			DE	69818201 D1	23-10-2003
			DE	69818201 T2	01-04-2004
			EP	0922748 A1	16-06-1999
			JP	11236574 A	31-08-1999

EPO FORM P0460

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

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 04 29 1494

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.

22-10-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0922748 A		US 6156950 A	05-12-2000

EPO FORM P0460

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