



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 602 705 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
07.12.2005 Bulletin 2005/49

(51) Int Cl.7: **C10G 50/00, C10G 31/10,
C07C 7/144**

(21) Numéro de dépôt: **05291115.3**

(22) Date de dépôt: **24.05.2005**

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

(30) Priorité: **04.06.2004 FR 0406097**

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

(72) Inventeurs:
• **Briot, Patrick**
38260 Pommier de Beaupaire (FR)
• **Baudot, Arnaud**
69003 Lyon (FR)
• **Coupard, Vincent**
69120 Vaulx en Velin (FR)
• **Morin, Stéphane**
92500 Rueil Malmaison (FR)
• **Methivier, Alain**
78160 Marly le Roi (FR)

(54) **Procédé d'amélioration de coupes essences et de transformation en gazoles avec traitement complémentaire permettant d'augmenter le rendement de la coupe gazole**

(57) L'invention concerne un procédé de transformation d'une charge hydrocarbonée de type essence en une coupe essence de nombre d'octane supérieur à celui de la charge, et une coupe gazole d'indice de céthane supérieur à 45 comprenant les étapes suivantes:

- une étape de séparation par membrane (B) de la charge hydrocarbonée dans des conditions permettant la séparation sélective de la majorité des oléfines linéaires présentes dans ladite charge et constituant la coupe β , la coupe contenant la majorité des oléfines ramifiées, dite coupe γ , constituant une essence à fort indice d'octane, supérieur à celui de la charge.
- une étape d'oligomérisation (C) des oléfines linéaires (coupe β) contenues dans les effluents issus de l'étape de séparation sur membrane (B) dans des conditions d'oligomérisation modérées,
- une étape de séparation par distillation (D) des effluents issus de l'étape d'oligomérisation en au moins deux coupes,
- une étape d'hydrogénation (E) d'une des coupes obtenue à l'étape c).

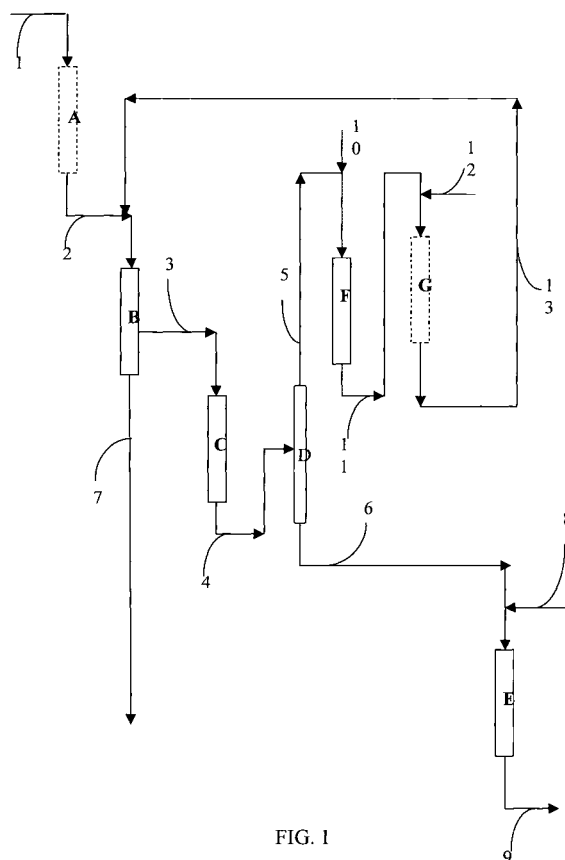


FIG. 1

EP 1 602 705 A1

Description**Domaine de l'invention:**

5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un procédé permettant de façon simple et économique de moduler les productions respectives d'essence et de gazole. Plus précisément, selon le procédé objet de la présente demande, il est possible de transformer une charge initiale d'hydrocarbures se situant dans la coupe essence, comprenant de 4 à 15 atomes de carbone et de préférence de 4 à 11 atomes de carbone, en une fraction essence d'indice d'octane amélioré par rapport à la charge, et une fraction gazole à fort indice de cétane.

10 **[0002]** La présente demande constitue une amélioration de la demande intitulée "Procédé d'amélioration de coupes essences et de transformation en gazoles" des mêmes inventeurs et déposée le même jour que la présente demande.

[0003] Les effets de cette amélioration portent sur le rendement de la coupe gazole obtenue, sur l'indice d'octane de la coupe essence obtenue, et enfin sur le fait que la coupe essence de départ peut être de composition absolument quelconque en respectant seulement l'intervalle de nombre d'atomes de carbone.

15 **[0004]** Il est connu (Carburants et Moteurs de J.C. Guibet, Edition Technip, tome I (1987)) que la nature chimique des oléfines contenues dans les essences contribuent fortement à l'indice d'octane desdites essences. Les oléfines peuvent être classées pour cette raison en deux catégories distinctes :

a) les oléfines ramifiées qui possèdent de bons indices d'octane. Cet indice d'octane augmente avec le nombre de ramifications et diminue avec la longueur de chaîne.

b) les oléfines linéaires qui possèdent un faible indice d'octane, cet indice d'octane diminuant fortement avec la longueur de chaîne.

25 **[0005]** Le but de la présente invention est, à partir d'une coupe essence quelconque, de produire une coupe essence à indice d'octane amélioré par rapport à la coupe essence de départ, et une coupe gazole d'indice de cétane au moins égal à 45 et préférentiellement supérieur à 50.

[0006] Par ailleurs, les effluents issus des procédés de conversion de résidus plus ou moins lourds, tels que par exemple les coupes essences issues du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), contiennent une teneur en oléfines comprise entre 10 et 80%.

30 **[0007]** Lesdits effluents entrent dans la composition des essences commerciales à hauteur de 20 à 40% selon l'origine géographique (27% en Europe de l'Ouest et 36% aux USA).

[0008] Il est vraisemblable que dans le cadre de la protection de l'environnement, les normes concernant les essences commerciales soient orientées dans les années à venir vers une réduction de la teneur en oléfines autorisées dans les essences.

35 **[0009]** Il découle des différents points qui précèdent que la production d'essences à faible taux d'oléfines, mais conservant un indice d'octane acceptable ne pourra se faire qu'en sélectionnant comme base pour essence, exclusivement ou en très fortes proportions, les oléfines ramifiées à fort indice d'octane.

[0010] L'un des objets de la présente invention est de séparer d'une charge essence initiale les oléfines linéaires des oléfines ramifiées.

40 **[0011]** Un autre objet de la présente invention est de fournir une alternative permettant une flexibilité accrue de la gestion des produits issus la raffinerie.

[0012] Plus précisément, l'utilisation du présent procédé peut permettre de façon avantageuse de moduler les proportions essence/gazole obtenues en sortie de raffinerie suivant les besoins du marché.

Examen de l'art antérieur

45 **[0013]** On connaît différents procédés de transformation des oléfines permettant d'augmenter leur indice d'octane.

[0014] Par exemple, on peut citer l'alkylation aliphatique entre des paraffines et des oléfines afin de produire des coupes essences à haut indice d'octane. Ce procédé peut utiliser des acides minéraux tel que l'acide sulfurique (Symposium on Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing, 208th National Meeting, American Chemical Society -Août 1994, qu'on peut traduire par "Symposium sur le transfert d'hydrogène dans les procédés portant sur des charges hydrocarbonnées"), des catalyseurs solubles dans un solvant (EP 0714871) ou des catalyseurs hétérogènes (US 4,956,518).

50 **[0015]** A titre d'exemple, les procédés d'addition sur l'isobutane d'alcènes possédant entre 2 et 5 atomes de carbone permettent de produire des molécules très ramifiées possédant entre 7 et 9 atomes de carbone, et en général caractérisées par de hauts indices d'octane.

55 **[0016]** On connaît d'autres transformations mettant en oeuvre des procédés d'éthérification des oléfines ramifiées, tels que par exemple ceux décrits dans les brevets US 5,633,416 et EP 0451989. Ces procédés permettent de produire

des éthers de type MTBE (méthyl tertio butyl éther), ETBE (ethyl tertio butyl éther) et TAME (tertio amyl méthyl éther), composés bien connus pour améliorer l'indice d'octane des essences.

[0017] Selon une troisième voie, les procédés d'oligomérisation, basés essentiellement sur la dimérisation et la trimérisation d'oléfines légères issues du procédé de craquage catalytique et possédant entre 2 et 4 atomes de carbone, permettent la production de coupes essences ou de distillats. Un exemple d'un tel procédé est décrit dans le brevet EP 0734766.

[0018] Il permet d'obtenir principalement des produits ayant 6 atomes de carbone quand l'oléfine utilisée est du propylène, et 8 atomes de carbone quand l'oléfine est du butène linéaire.

[0019] Ces procédés d'oligomérisation sont connus pour donner des coupes essences possédant de bons indices d'octane, mais lorsqu'ils sont réalisés dans des conditions favorisant la formation de coupes plus lourdes, ils génèrent des coupes gasoils à très faible indice de cétane.

[0020] De tels exemples sont par ailleurs illustrés par les brevets US 4,456,779 et US 4,211,640.

[0021] Le brevet US 5,382,705 propose de coupler les procédés d'oligomérisation et d'éthérification précédemment décrits afin de produire à partir d'une coupe C₄, des éthers alkyls tertiaires tel que le MTBE ou l'ETBE et des lubrifiants.

Description sommaire de l'invention:

[0022] L'invention concerne un procédé de transformation d'une charge d'hydrocarbures contenant de 4 à 15 atomes de carbone et de préférence de 4 à 11 atomes de carbone, et ayant une composition quelconque en paraffines, oléfines et aromatiques, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de séparation par membrane de la charge hydrocarbonée (coupe α) dans des conditions permettant la séparation sélective de la majorité des oléfines linéaires présentes dans ladite charge (coupe β), la coupe contenant la majorité des oléfines ramifiées (coupe γ) constituant une essence à fort indice d'octane, c'est à dire supérieur à celui de la charge.

b) une étape de traitement des oléfines linéaires contenues dans les effluents issus de l'étape de séparation sur membrane (coupe β) dans des conditions d'oligomérisation modérées,

c) une étape de séparation par distillation des effluents issus de l'étape d'oligomérisation en au moins deux coupes :

- une coupe légère dite coupe δ , comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition final est inférieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,
- une coupe lourde dite coupe η , comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition initial est supérieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,

d) une étape d'hydrogénation de la coupe η dans des conditions d'obtention d'un gazole à fort indice de cétane, c'est à dire au moins égal à 45, et préférentiellement supérieur à 50.

e) une étape de déshydrogénation (F) de la coupe légère δ , issue de l'étape de séparation par distillation, et produisant une coupe μ qui est au moins en partie recyclée à l'entrée de l'étape de séparation par membrane.

f) facultativement, une étape d'hydrogénation sélective (G) de la coupe μ produisant une coupe λ qui est au moins en partie recyclée à l'entrée de l'étape de séparation par membrane.

[0023] Selon une première variante du procédé, la coupe δ issue de l'étape de séparation par distillation et comprenant la majorité des paraffines linéaires et une partie des oléfines linéaires, est directement introduite dans une unité de reformage catalytique des essences supposée existant sur le site de production.

[0024] Selon une autre variante de l'invention, la coupe μ issue de la déshydrogénation (F) est recyclée au moins en partie à l'entrée de l'unité de séparation par membrane (B), l'autre partie de la dite coupe μ étant envoyée en mélange avec la coupe γ pour former une essence à haut indice d'octane.

[0025] Selon une autre variante de l'invention, la coupe λ issue de l'hydrogénation (G) n'est pas intégralement recyclée à l'entrée de l'unité de séparation par membrane (B), au moins une partie est mélangée avec la coupe γ pour former une essence à haut indice d'octane.

[0026] De manière générale, dans le cadre de l'invention, l'étape d'oligomérisation est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 10 MPa, avec un rapport débit volumique de charge sur volume de catalyseur (appelé VVH) compris entre 0,05 et 50 litres /litre.heure, et à une température comprise entre 15°C et 300°C.

[0027] L'étape d'oligomérisation est généralement effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique.

[0028] L'étape de séparation des oléfines et paraffines linéaires d'une part, et des oléfines et paraffines ramifiées d'autre part, est réalisée dans une unité dite de séparation par membrane qui pourra utiliser des types de membrane très divers, l'invention n'étant aucunement liée à un type de membrane particulier.

[0029] Les membranes qui pourront être utilisées dans le cadre de l'invention sont préférentiellement des membranes utilisées en nanofiltration et en osmose inverse (membranes rentrant dans la catégorie des membranes pour procédés de filtration) ou des membranes utilisées en perméation en phase gaz ou en pervaporation (membrane rentrant dans la catégorie des membranes pour procédés de perméation).

[0030] Du point de vue des matériaux, ces membranes pourront être soit des membranes de type zéolithique, soit des membranes de type polymères (ou organique), soit encore des membranes de type céramique (ou minéral), soit encore de type composite au sens où elles peuvent être constituées d'un polymère et d'au moins un composé minéral.

[0031] Les membranes utilisables dans le procédé objet de l'invention pourront également être à base de film. Par exemple, on peut citer dans cette dernière catégorie les membranes à base de film formé de tamis moléculaire, ou les membranes à base de film formé de tamis moléculaire de type silicates, aluminosilicates, aluminophosphates, silicoaluminophosphates, métalloaluminophosphates, stanosilicates, ou un mélange d'au moins un de ces deux types de constituants.

[0032] En ce qui concerne les membranes à base de zéolithes, on peut plus particulièrement citer les membrane à base de zéolithes de type MFI ou ZSM-5, natives ou ayant été échangées avec des ions H⁺; Na⁺; K⁺; Cs⁺; Ca⁺; Ba⁺ et les membrane à base de zéolithes de type LTA.

[0033] Dans certains cas, le procédé selon l'invention pourra comprendre une étape d'élimination d'au moins une partie des impuretés azotés ou basiques contenues dans la charge initiale d'hydrocarbures.

[0034] Généralement, la charge initiale d'hydrocarbures sera issue d'un procédé de craquage catalytique, de craquage thermique ou de déshydrogénation des paraffines. Elle pourra être introduite dans le procédé objet de la présente invention soit seule, soit en mélange avec d'autres charges.

Description détaillée de l'invention:

[0035] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la figure 1 qui correspond au schéma de procédé selon l'invention et dans laquelle on a indiqué en trait pointillé les unités facultatives, les autres unités en trait plein étant obligatoires.

[0036] Selon la figure 1, la charge hydrocarbonée est acheminée par la ligne 1 vers une unité A de purification.

[0037] Cette unité A permet d'éliminer une grande partie des composés azotés et/ou basiques contenues dans la charge. Cette élimination, bien que facultative, est nécessaire lorsque la charge comprend un fort taux de composés azotés et/ou basiques, car ceux-ci constituent un poison pour les catalyseurs des étapes suivantes du présent procédé.

[0038] Lesdits composés peuvent être éliminés par adsorption sur un solide acide. Ce solide peut être choisi dans le groupe formé par les silicoaluminates, les titanosilicates, les oxydes mixtes alumine titane, les argiles, les résines.

[0039] Le solide peut également être choisi parmi les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique, organosoluble ou aquasoluble, d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le silicium, le germanium, l'étain, le tantale, le niobium, sur au moins un support oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange) la silice, les silices alumines, les silices titane, les silices zircone, les résines échangeuses d'ions type Amberlyst, ou tout autre solide présentant une acidité quelconque.

[0040] Un mode particulier de réalisation de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange d'au moins deux des catalyseurs précédemment décrits.

[0041] La pression de l'unité de purification (A) de la charge est comprise entre la pression atmosphérique et 10 MPa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5 MPa, et on choisira de préférence une pression sous laquelle la charge se trouve à l'état liquide.

[0042] Le rapport du débit volumique de charge sur le volume de solide catalytique (appelé VVH) est le plus souvent compris entre 0,05 litre/litre.heure et 50 litres/litre.heure, de préférence compris entre 0,1 litre/litre.heure et 20 litres/litre.heure, et de manière encore préférée, entre 0,2 litre /litre.heure et 10 litres /litre.heure.

[0043] La température de l'unité de purification (A) est comprise entre 15°C et 300°C, de préférence entre 15°C et 150°C, et de manière encore préférée entre 15°C et 60°C.

[0044] L'élimination des composés azotés et/ou basiques contenus dans la charge peut également être effectuée par lavage par une solution aqueuse acide, ou par tout moyen équivalent connu de l'homme de l'art.

[0045] La charge purifiée dite coupe α est acheminée par la ligne 2 vers l'unité (B) de séparation sur membrane. Dans l'unité (B), les oléfines et paraffines linéaires formant la coupe β , sont séparées par une membrane du reste de la coupe essence (formant la coupe γ), et sont évacuées par la ligne 3 pour alimenter une unité d'oligomérisation (C).

[0046] La coupe appauvrie en oléfines et paraffines linéaires est évacuée de l'unité (B) par la ligne 7. Cette coupe dite coupe γ , dont la teneur en oléfines linéaires a notablement diminué puisqu'elle ne contient principalement que les oléfines branchées, possède un indice d'octane amélioré par rapport à la coupe essence initiale ou coupe α .

[0047] Plus précisément, tout type de membrane permettant d'effectuer la séparation entre les paraffines et oléfines linéaires d'une part, et les paraffines et oléfines branchées d'autre part, peut être utilisé, que ce soit des membranes organiques ou polymères (par exemple, la membrane PDMS 1060 de Sulzer Chemtech Membrane Systems), céra-

miques ou minérales (composées par exemple au moins en partie de zéolithe, silice, alumine, verre ou carbone), ou composites constituées de polymère et d'au moins un composé minéral ou céramique (par exemple, la membrane PDMS 1070 de Sulzer Chemtech Membrane Systems).

[0048] De nombreux travaux de la littérature font référence aux membranes à base de film formé de tamis moléculaire, tels que les zéolithes de type MFI, qui permettent de séparer de manière très efficace les paraffines linéaires des paraffines branchées grâce à un mécanisme de sélectivité diffusionnelle.

[0049] Tous les types de membrane à base de zéolithes MFI, que ce soient les membranes à base de silicalite, à base de zéolithe MFI complètement désaluminée, présentent une sélectivité normale/isoparaffines et peuvent donc être utilisées dans le cadre de la présente invention.

[0050] Parmi ces zéolithes de type MFI, on peut citer celles décrites dans les articles ou communications suivants:

- van de Graaf, J.M., van der Bijl, E., Stol, A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., dans *Industrial Engineering Chemistry Research* ("Recherche en génie des procédés industriels"), 37, 1998, 4071-4083;
- Gora, L., Nishiyama, N., Jansen, J.C., Kapteijn, F., Teplyakov, V., Maschmeyer, Th., dans *Separation Purification Technology* ("Technologies de séparation/purification"), 22-23, 2001, 223-229;
- Nishiyama, N., Gora, L., Teplyakov, V., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., dans *Separation*

[0051] *Purification Technology* ("Technologies de séparation /purification"), 22-23, 2001, 295-307.

[0052] Parmi les membranes à base de zéolithes ZSM-5 natives, on peut citer les communications suivantes:

- Coronas, J., Falconer, J.L., Noble, R.D., dans *AIChE Journal* ("Journal de l'Association de Ingénieurs en Génie des Procédés"), 43, 1997, 1797-1812;
- Gump, C.J., Lin, X., Falconer, J.L., Noble, R.D., dans *Journal of Membrane Science* ("Journal de la science des membranes"), 173, 2000, 35-52.

[0053] Enfin parmi les membranes ayant été échangées avec des ions de type H⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca⁺ ou Ba⁺ on peut citer Aoki, K., Tuan, V.A., Falconer, J.L., Noble, R.D., dans *Microporous Mesoporous Materials* ("Matériaux microporeux et mésoporeux"), 39, 2000, 485-492.

[0054] Les valeurs publiées de sélectivité n-C₄/i-C₄ en mélange, obtenues avec ce type de membrane, varient entre 10 et 50 suivant les conditions opératoires. On pourra sur ce point consulter la publication van de Graaf, J.M., van der Bijl, E., Stol, A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., dans *Industrial Engineering Chemistry Research* ("Recherche en génie des procédés industriels"), 37, 1998, 4071-4083.

Les sélectivités de séparation observées avec des membranes à base de zéolithes MFI appliquées à la séparation n-hexane / diméthylbutane sont encore plus élevées :

- 200 à 400 tel que cité dans la publication de Coronas, J., Noble, R.D., Falconer, J.L., dans *Industrial Engineering and Chemical Research* ("Recherche en génie des procédés industriels"), 37, 1998, 166-176;
- de 100 à 700 (Gump, C.J., Noble, R.D., Falconer, J.L., dans *Industrial Engineering and Chemical Research* ("Recherche en génie des procédés industriels"), 38, 1999, 2775-2781;
- de 600 à plus de 2000 (Keizer, K., Burggraaf, A.J., Vroon, Z.A.E.P., Verweij, H., dans

[0055] *Journal of Membrane Science* ("Journal de la science des membranes"), 147, 1998, 159-172.

[0056] La sélectivité de ce type de membrane est essentiellement basée sur une différence de diffusivité entre les composés linéaires, diffusants plus rapidement car offrant un diamètre cinétique sensiblement plus faible que le diamètre des micropores de la zéolithe, et les composés branchés, diffusants plus lentement car ayant un diamètre cinétique proche de celui des micropores.

[0057] Les paraffines et leurs homologues oléfiniques branchés ou linéaires ayant un diamètre cinétique très proche, les membranes à base de zéolithe MFI offrent finalement des sélectivités normale/iso oléfines élevées, proches de celles observées pour des normale/iso paraffines dans des conditions opératoires similaires.

[0058] On peut également envisager d'utiliser des membranes à base de zéolithe de type structural LTA, zéolithe qui possède une très bonne sélectivité de forme vis à vis des normales paraffines.

[0059] La température de fonctionnement de la membrane sera comprise entre la température ambiante et 400°C, et de façon préférentielle entre 80°C et 300°C.

[0060] Les oléfines et paraffines linéaires (coupe β) séparées de la coupe essence dans l'unité B, sont envoyées dans un réacteur d'oligomérisation, représenté par l'unité C, par l'intermédiaire de la ligne 3.

[0061] Cette unité C contient un catalyseur acide. Les hydrocarbures présents dans le mélange de paraffines et d'oléfines linéaires vont subir des réactions d'oligomérisation modérées, c'est à dire en général des dimérisations ou des trimérisations, les conditions de la réaction étant optimisées pour la production d'une majorité d'hydrocarbures

dont le nombre de carbone est majoritairement compris entre 9 et 25, et de préférence entre 10 et 20.

[0062] Le catalyseur de l'unité C peut être choisi dans le groupe formé par les silicoaluminates, les titanosilicates, les mixtes alumine titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique, organosoluble ou aquasoluble (choisi dans le groupe formé par les alkyls. et/ou les alcoxy. métaux ayant au moins un élément tels que le titane, le zirconium le silicium, le germanium, l'étain, le tantale, le niobium) sur un support oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices aluminées, les silices titane, les silices zircone, ou tout autre solide présentant une acidité quelconque.

[0063] Préférentiellement, le catalyseur utilisé pour effectuer l'oligomérisation comprend au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique, et avantageusement un oxyde dudit métal. Ledit catalyseur peut comprendre en outre un support oxyde choisi dans le groupe formé par les aluminés, les titanates, les silices, les zircons, les aluminosilicates.

[0064] Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux des catalyseurs cités précédemment.

[0065] La pression de l'unité C est le plus souvent telle que la charge se trouve sous forme liquide. Cette pression est en principe comprise entre 0,2 MPa et 10 MPa, de préférence entre 0,3 et 6 MPa, et de manière encore préférée entre 0,3 et 4 MPa. Le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur (encore appelé vitesse volumique horaire ou VVH) peut être compris entre 0,05 litre/litre.heure et 50 litres/litre.heure, de préférence entre 0,1 litre/litre.heure et 20 litres/litre.heure, et de manière encore préférée entre 0,2 litre/litre.heure et 10 litres/litre.heure .

[0066] Il a été trouvé par le demandeur que, dans les conditions de pression et de VVH précédentes, la température de réaction devait être comprise entre 15°C et 300°C, de préférence entre 60°C et 250°C, et plus particulièrement entre 100°C et 250°C pour optimiser la qualité des produits obtenus.

[0067] L'effluent issu de l'unité (C) est alors envoyé par l'intermédiaire de la ligne 4 dans une ou plusieurs colonnes de distillation représentées sur le schéma de la figure 1 par l'unité (D).

[0068] L'unité (D) peut également être constituée d'un ballon flash ou de tout autre moyen connu de l'homme de l'art permettant de séparer les effluents en au moins deux coupes distinctes par leur point d'ébullition :

- une coupe δ dite légère dont le point final de distillation est compris entre environ 150°C et environ 200°C, de préférence entre 150°C et 180°C.
- une coupe η dite lourde dont le point initial d'ébullition est compris entre environ 150°C et environ 200°C, de préférence entre 150°C et 180°C. Cette coupe est transportée par la ligne 6 vers l'unité (E).

La coupe lourde η est une coupe dont le point initial correspond une coupe gazole.

[0069] Cette coupe est constituée en majorité d'oléfines et de dioléfines résultant de la polymérisation des oléfines linéaires. Cette coupe peut être hydrogénée dans une unité d'hydrogénation classique en présence d'un catalyseur et dans des conditions opératoires bien connues de l'homme de l'art. Ces oléfines sont alors transformées en paraffines linéaires. L'effluent de l'unité d'hydrogénation (E) constitue un gazole à indice de cétane supérieur à 45 et préférentiellement supérieur à 50.

[0070] La coupe δ est constituée principalement de paraffines linéaires non réactives lors de la réaction d'oligomérisation. Cette coupe, acheminée par la ligne 5, est mélangée à de l'hydrogène, acheminée par la ligne 10, est injectée dans une unité de déshydrogénation (F). De l'eau ou tout autre composé susceptible de se décomposer en eau dans les conditions de déshydrogénation pourra être ajouté à la charge. La quantité d'eau présente dans la charge d'hydrocarbures, (cette eau pouvant être générée par la décomposition d'un autre composé, tel que par exemple un alcool, une aldéhyde, une cétone, un éther), sera comprise entre 1 et 10000 ppm poids d'eau par rapport à la charge d'hydrocarbures.

[0071] L'unité de déshydrogénation (F) fonctionne dans des conditions de températures comprises entre 400°C et 520°C, de préférence entre 450°C et 490°C.

[0072] Les pressions de l'unité de déshydrogénation (F) sont comprises entre 0,05 MPa et 1 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 0,5 MPa.

[0073] Le rapport du débit volumique de la charge sur le volume de catalyseur est compris entre 1 h⁻¹ et 500 h⁻¹, de préférence entre 15 h⁻¹ et 300 h⁻¹. Le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure est compris entre 1 et 20 moles/mole, et de préférence entre 4 et 12 moles/mole.

[0074] Le catalyseur de déshydrogénation de l'unité (F) peut être choisi parmi les catalyseurs connus de l'homme de l'art pour la déshydrogénation des paraffines courtes allant de C2 à C5 ou les normales-paraffines longues allant de C10 à C 14. Le catalyseur est ainsi constitué d'une phase métallique supportée sur un support dont la surface spécifique est avantageusement comprise entre 5 et 300 m²/g.

[0075] Ce support de catalyseur comporte au moins un oxyde réfractaire qui est généralement choisi parmi les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIA, IIIB, IVA ou IVB de la classification périodique des éléments tels que par exemple les oxydes de magnésium, d'aluminium, de silicium, de zirconium pris seuls ou en mélange entre eux, ou en

mélange avec des oxydes d'autres éléments de la classification périodique. On peut aussi utiliser le charbon.

[0076] Le catalyseur de l'unité de déshydrogénation (F) renferme outre ce support :

a) au moins un métal du groupe VIII choisi parmi l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium. Le platine sera généralement le métal préféré. Le pourcentage pondéral est choisi entre 0,01 et 5%, et de préférence entre 0,02 et 1 %.

b) au moins un élément additionnel choisi dans le groupe constitué par le germanium, l'étain, le plomb, le rhénium, le gallium, le fer, l'indium et le thallium. Le pourcentage pondéral est choisi entre 0,01% et 10%, et de préférence entre 0,02% et 5%. On peut avantageusement dans certains cas utiliser à la fois au moins deux des métaux de ce groupe.

[0077] Optionnellement, le catalyseur de déshydrogénation de l'unité (F) pourra aussi contenir un composé soufré, à une teneur pondérale en élément soufre généralement comprise entre 0,005 et 1% par rapport à la masse de catalyseur.

[0078] Le catalyseur de l'unité (F) pourra aussi contenir un ou plusieurs éléments additionnels permettant classiquement de limiter l'acidité du support tels que les alcalins ou alcalino-terreux, avec un pourcentage pondéral de 0,01% à 3%.

[0079] Il pourra aussi contenir de 0,01 % à 3% d'un halogène ou composé halogéné.

[0080] Les quantités de ces composés alcalins et/ou alcalino-terreux d'une part, et composés halogénés d'autre part, pourront être ajustées de façon à modifier la teneur en composés alkyl-aromatiques, et/ou paraffines branchées formés lors de la réaction de déshydrogénation.

[0081] Ces composés sont en effet des produits successifs de la réaction de déshydrogénation des paraffines traitées dans ce procédé.

[0082] Il est connu que les composés aromatiques ainsi que les paraffines branchées ont un bien meilleur indice d'octane que les paraffines linéaires. Puisque ces produits ne sont pas affectés par l'étape d'hydrogénation sélective, leur production au niveau de l'étape de déshydrogénation (F) permettra d'enrichir la coupe essence (évacuée par la ligne (7)) après l'étape de séparation par membrane (B).

[0083] Ainsi, la coupe gazole sera par exemple favorisée par l'utilisation d'un catalyseur de déshydrogénation présentant de 0,01% à 3% d'au moins un alcalin et/ou alcalino-terreux et moins de 0,2% de composé halogéné.

[0084] Selon une première variante, la proportion de composés aromatiques issus de cette étape de déshydrogénation pourra aussi être minimisée par un choix judicieux de conditions opératoires, connues de l'homme de l'art. L'utilisation d'un fort rapport débit de charge sur volume de catalyseur (VVH), ou d'un fort rapport H₂/HC permet de limiter la formation des aromatiques lors de l'étape de déshydrogénation (F). Une valeur de VVH comprise entre 15 et 300 h⁻¹, et une valeur de H₂/HC comprise entre 4 et 12 seront généralement préférées.

[0085] La coupe essence sera par exemple favorisée par l'utilisation d'un catalyseur de déshydrogénation présentant de 0,1% à 3% d'un composé halogéné, et moins de 0,5% d'un alcalin et/ou alcalino-terreux. Le catalyseur pourra dans certains cas ne pas contenir de métal alcalin ou alcalino-terreux.

[0086] Selon une seconde variante, la proportion de composés aromatiques issus de cette étape de déshydrogénation (F) pourra aussi être optimisée par un choix judicieux de conditions opératoires, connu de l'homme de l'art. L'utilisation d'un faible rapport débit de charge sur volume de catalyseur (VVH) permet par exemple d'augmenter la formation des aromatiques vis à vis de la formation d'oléfines. Une valeur de VVH comprise entre 1 et 50 h⁻¹ sera dans ce cas généralement préférée.

[0087] Dans l'unité (F), l'étape de déshydrogénation des paraffines en oléfines s'accompagne aussi, en plus des composés aromatiques et paraffines branchées, de la formation de dioléfines et éventuellement d'autres composés insaturés tels que les alcynes, les trioléfines.

[0088] La formation des dioléfines est fortement influencée par l'équilibre thermodynamique entre les paraffines / oléfines / dioléfines.

[0089] L'effluent de l'unité (F) évacué par la ligne (11), est mélangé à de l'hydrogène amené par la ligne (12) et ensuite envoyé dans une unité d'hydrogénation sélective (G) dont le but est l'élimination par hydrogénation des faibles quantités de dioléfines et d'éventuels alcynes et trioléfines, sans toucher aux oléfines et aux composés aromatiques formés dans l'unité (F). Cette hydrogénation sélective fonctionne dans des gammes de pression comprises entre 1 MPa et 8 MPa, et de préférence entre 2 MPa et 6 MPa. La température est comprise entre 40°C et 350°C, et de préférence entre 40°C et 250°C.

[0090] Le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur (VVH) est compris entre 0,5 et 10 m³/m³.heure et de préférence entre 1 et 5 m³/m³.heure.

[0091] Le catalyseur de l'unité d'hydrogénation (G) est constitué d'un support à base de silice, ou d'alumine sur lequel est déposé un métal type nickel, platine ou palladium. Le catalyseur de l'unité d'hydrogénation (G) peut aussi être constitué de mélanges de nickel et molybdène ou de mélanges de nickel et de tungstène.

[0092] A l'issue de l'hydrogénation sélective (G), l'effluent de l'unité (G) contient majoritairement des paraffines linéaires, des oléfines et des aromatiques. Cette coupe dite coupe λ , est alors recyclée tout ou en partie par la ligne (13) à l'entrée de l'unité (B).

Exemples:

[0093] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les avantages liés à la présente invention.

[0094] L'exemple 1 correspond à l'invention et sera mieux compris en suivant la figure 1.

[0095] L'exemple 2 est un exemple comparatif

Exemple 1: (selon l'invention)

[0096] Dans cet exemple, la charge est une essence de FCC de point d'ébullition compris entre 40°C et 150°C. Cette essence contient 10 ppm d'azote.

[0097] Cette charge est envoyée dans un réacteur de purification A contenant un solide constitué d'un mélange de 20% d'alumine et 80% poids de zéolithe du type mordenite. La zéolithe utilisée dans le présent exemple possède un rapport silicium/aluminium de 45.

[0098] La pression de l'unité de purification est de 0,2 MPa.

[0099] Le rapport du débit volumique liquide de la charge sur le volume de solide acide (VVH) est de 1 litre /litre.heure. La température du réacteur est de 20°C.

[0100] Le tableau 1 donne la composition de la charge initiale et celle de l'effluent issu de l'unité A (coupe α). Le débit de charge utilisé est de 1 kg/h.

Tableau 1 :

caractéristiques de la charge et de l'effluent de l'unité A.		
	Charge A	Effluent de l'unité A
Azote (ppm)	10	0,2
Paraffines (%poids)	25,2	25,1
Naphtènes (% poids)	9,6	9,8
Aromatiques (% poids)	34,9	35
Oléfines (% poids)	30,3	30,1

[0101] L'effluent de l'unité A (coupe α) est ensuite envoyé dans un réacteur membranaire B constitué d'un support à base d'alumine α sur lequel est déposée une couche de zéolithe MFI d'une épaisseur comprise entre 5 et 15 μm .

[0102] La pression du réacteur membranaire B est égale à 0,1 MPa et la température est égale à 150°C.

[0103] Le tableau 2 donne la composition des effluents issus de l'unité B (coupe β et coupe γ).

Tableau 2 :

caractéristiques des effluents de l'étape B (avant recyclage).		
	Coupe β	Coupe γ
Rendement (%) (par rapport à la coupe α)	8,8	91,2
Production (g/h)	88	912
Paraffines (%poids)	45,5	23,1
Naphtènes (% poids)		10,7
Aromatiques (% poids)		38,5
Oléfines (% poids)	54,5	27,7

[0104] La coupe β issue de l'unité de séparation par membrane est injectée dans un réacteur d'oligomérisation (C) contenant un catalyseur constitué d'un mélange à 50% poids de zircone et à 50% poids de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

[0105] La pression de l'unité est de 2 MPa, le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur (VVH) est égale à 1,5 litres /litre.heure. La température est fixée à 170°C.

EP 1 602 705 A1

[0106] On obtient en sortie du réacteur de l'unité d'oligomérisation (C) un effluent qui est ensuite séparé en deux coupes au moyen d'une colonne à distiller (D): une coupe légère δ , et une coupe lourde η dont les compositions et rendements sont donnés dans le tableau 3 ci dessous:

Tableau 3 :

Production et composition des coupes δ et η		
	Coupe δ	Coupe η
Production (g/h)	39,6	48
Paraffines (%)	100	
Oléfines (%)		100

[0107] La coupe lourde η est envoyée dans un réacteur d'hydrogénation (E) contenant un catalyseur comprenant un support alumine sur lequel sont déposés du nickel et du molybdène (commercialisé par AXENS sous l'appellation commerciale HR348, marque déposée).

[0108] La pression de l'unité est de 5 MPa, le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur (VVH) est égale à 2 litres/litre.heure.

[0109] Le rapport du débit d'hydrogène injecté sur le débit de charge est égale à 600 litres/litre.

[0110] La température du réacteur est de 320°C.

[0111] Les caractéristiques de l'effluent issu de l'étape (E) qui sont celles d'un gazole, sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 :

caractéristiques de l'effluent issu de l'unité E	
	effluent de l'unité E
Densité à 20°C (kg/l)	0,787
Soufre (ppm)	1
Cétane moteur	55

[0112] La coupe légère δ d'intervalle de distillation 40°C-200°C issue de l'étape de distillation (D), est mélangée à de l'hydrogène avec un rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure de 6 moles/mole, puis envoyée dans l'unité de déshydrogénation (F).

[0113] La pression totale de l'unité de déshydrogénation (F) est égale à 0,3 MPa, et la température est de 475°C. Le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur (VVH) est égale à 20 litres/litre.heure. Le catalyseur utilisé dans l'unité de déshydrogénation (F) est commercialisé par la société AXENS sous la référence DP 805, marque déposée.

[0114] La composition de la coupe μ issue de la déshydrogénation (F) ou coupe μ est présentée dans le tableau 5 et comparée à la charge de l'unité de déshydrogénation (F) ou coupe δ .

Tableau 4 :

caractéristiques de l'effluent issu de l'unité F (coupe μ)		
	Coupe δ	Coupe μ
Paraffines linéaires (%poids)	100	85,1
Paraffines ramifiées (%poids)		0,3
Oléfines (% poids)		12
Aromatiques (%)		2
Dioléfinés (%poids)		0,6

[0115] Cette coupe μ est mélangée avec de l'hydrogène et envoyée dans un réacteur d'hydrogénation (G) contenant un catalyseur commercialisée par la société AXENS sous la référence LD 265, marque déposée.

[0116] La pression de l'unité est de 2,8 MPa, la température est égale à 90°C, et le rapport du débit volumique de

EP 1 602 705 A1

charge sur le volume de catalyseur (VVH) est égale à 3 litres /litre.heure.

[0117] La composition de la coupe λ résultant de cette hydrogénation sélective (G) est comparée à celle de la coupe μ dans le tableau 6.

Tableau 5 :

caractéristiques de l'effluent issu de l'unité G (coupe λ)		
	Coupe μ	Coupe λ
Paraffines linéaires (%poids)	85,1	85,2
Paraffines ramifiées (%poids)	0,3	0,3
Oléfines (% poids)	12	12,5
Aromatiques (%)	2	2
Dioléfinés (%poids)	0,6	0

[0118] Cette coupe λ est intégralement recyclée à l'entrée du réacteur membranaire (B).

[0119] Les paraffines et les oléfines linéaires se retrouvent ainsi dans la nouvelle coupe β obtenue après recyclage et permettent de ce fait d'augmenter le rendement en gazole.

[0120] Les propriétés de la coupe γ ainsi obtenue sont présentées dans le tableau 6 et comparées à celles de la coupe α de départ.

Tableau 6 :

Comparaison des caractéristiques de la coupe initiale α et de la coupe finale γ .		
	Coupe α	Coupe γ finale
Paraffines (%poids)	25,2	22,9
Naphtènes (% poids)	9,6	10,4
Aromatiques (% poids)	34,9	37,8
Oléfines (% poids)	30,3	27,6
Indice d'octane RON	92	97

[0121] Le présent procédé permet d'obtenir à partir d'une coupe essence issue d'un FCC, une coupe essence (coupe γ) présentant un indice d'octane amélioré par rapport à celui de la coupe initiale (97 contre 92) et une coupe gazole, effluent de l'unité (E), à fort indice de cétane (55), parfaitement compatible avec une commercialisation aux spécifications européennes et US.

Exemple 2: (comparatif)

[0122] L'exemple 2 correspond à l'art antérieur et consiste à envoyer directement vers une unité d'oligomérisation (C) une coupe essence de FCC (coupe α) dont le point d'ébullition est compris entre 40°C et 150°C.

[0123] Cette essence contient 10 ppm d'azote.

[0124] Cette charge est envoyée dans un réacteur de purification A contenant un solide constitué d'un mélange de 20% d'alumine et 80% poids de zéolithe du type mordenite. La zéolithe utilisée dans le présent exemple possède un rapport silicium/aluminium de 45.

[0125] La pression de l'unité de purification est de 0,2 MPa.

[0126] Le rapport du débit volumique liquide de la charge sur le volume de solide acide (VVH) est de 1 litre /litre.heure. La température du réacteur est de 20°C.

[0127] Le tableau 7 donne la composition de la charge initiale et celle de l'effluent issu de l'unité A. Le débit de charge utilisé est de 1 kg/h.

EP 1 602 705 A1

Tableau 7 :

caractéristiques de la charge et de l'effluent de l'unité A.		
	Charge A	Effluent de l'unité A
Azote (ppm)	10	0,2
Paraffines (%poids)	25,2	25,1
Naphtènes (% poids)	9,6	9,8
Aromatiques (% poids)	34,9	35
Oléfines (% poids)	30,3	30,1

[0128] L'effluent de l'unité A (coupe α) est envoyé dans une unité d'oligomérisation (C) travaillant dans les conditions décrites dans l'exemple 1.

[0129] A l'issue de l'étape (C) d'oligomérisation, l'effluent de l'unité d'oligomérisation (C) est séparé en 2 coupes au moyen de la colonne à distiller (D):

- une coupe légère δ' d'intervalle de distillation 40°C-200°C obtenue avec un rendement poids de 70%,
- une coupe lourde η' comprenant les hydrocarbures dont le point de distillation initial est supérieur à 200°C, obtenue avec un rendement poids de 30%.

[0130] La coupe lourde η' est envoyée dans un réacteur d'hydrogénation (E) contenant un catalyseur à base d'alumine sur laquelle sont déposés du nickel et du molybdène.

[0131] La pression de l'unité (E) est de 5 MPa, le rapport du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur (VVH) est égal à 2 litres /litre.heure. Le rapport du débit d'hydrogène injecté sur le débit de charge est égale à 600 litres/litre.

[0132] La température du réacteur de l'unité (E) est de 320°C. Les caractéristiques de l'effluent issu de l'unité (E) qui sont celles d'un gazole, sont présentées dans le tableau 8.

Tableau 8 :

caractéristiques de l'effluent de l'unité E	
	Effluent de l'unité E
Densité à 20°C (kg/l)	0,787
Soufre (ppm)	1
Indice cétane moteur	35

[0133] On constate que l'indice de cétane du gazole obtenu lorsque l'oligomérisation est effectuée sans séparer préalablement les composés linéaires des composés ramifiés est nettement inférieur à celui obtenu de l'exemple 1 selon l'invention.

[0134] Le gasoil obtenu selon le schéma de l'exemple 2 est impropre à la commercialisation, ce qui n'est pas le cas de celui obtenu dans l'exemple 1 selon l'invention.

[0135] De même, la coupe essence finale δ' possède un indice d'octane de 85, inférieur à celui obtenu dans l'exemple 1, ce qui peut rendre sa commercialisation problématique.

[0136] Les propriétés de cette coupe essence δ' sont comparées à celles de la coupe essence initiale (coupe α) dans le tableau 9 ci dessous.

tableau 9:

caractéristiques des coupes α et δ'		
	Coupe α	Coupe δ'
Production (g/l)	1000	700
Paraffines (%poids)	25,2	36,2
Naphtènes (% poids)	9,6	13,7

tableau 9: (suite)

caractéristiques des coupes α et δ'		
	Coupe α	Coupe δ'
Aromatiques (% poids)	34,9	50,1
Oléfines (% poids)	30,3	
Indice d'octane RON	92	85

Revendications

1. Procédé de transformation d'une charge hydrocarbonée de type essence, comprenant de 4 à 15 atomes de carbone, en une coupe essence de nombre d'octane supérieur à celui de la charge et une coupe gazole d'indice de cétane supérieur à 45, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de séparation par membrane (B) de la charge hydrocarbonée dans des conditions permettant la séparation sélective de la majorité des oléfines linéaires présentes dans ladite charge et constituant la coupe β , la coupe contenant la majorité des oléfines ramifiées, dite coupe γ , constituant une essence à fort indice d'octane, supérieur à celui de la charge.

b) une étape d'oligomérisation (C) des oléfines linéaires (coupe β) contenues dans les effluents issus de l'étape de séparation sur membrane (B) dans des conditions d'oligomérisation modérées,

c) une étape de séparation par distillation (D) des effluents issus de l'étape d'oligomérisation en au moins deux coupes :

- une coupe δ comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition final est inférieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,
- une coupe η comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition initial est supérieur à une température comprise entre 150°C et 200°C,

d) une étape d'hydrogénation (E) de la coupe η permettant d'obtenir un gazole d'indice de cétane au moins égal à 45.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre après l'étape d) une étape e) de déshydrogénation (F) de la coupe δ permettant de convertir une partie au moins des paraffines en oléfines, et produisant une coupe μ qui est, au moins en partie, recyclée à l'étape de séparation par membrane (B).

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la coupe μ issue de l'étape de déshydrogénation (F) subit une hydrogénation sélective (G), en vue d'éliminer les dioléfines de manière à produire une coupe λ qui est recyclée au moins en partie à l'étape de séparation par membrane (B).

4. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la coupe μ issue de l'étape de déshydrogénation (F) de la coupe δ , est mélangée au moins en partie avec la coupe γ , issue de l'unité de séparation par membrane (B).

5. Procédé selon la revendication 3 dans lequel la coupe λ issue de l'étape d'hydrogénation sélective (G) est au moins en partie mélangée avec la coupe γ , issue de l'étape de séparation par membrane (B).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel l'étape d'oligomérisation (C) est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 10 MPa, un rapport de débit volumique de charge sur volume de catalyseur (VVH) compris entre 0,05 litre/litre.heure et 50 litres/litre.heure, une température comprise entre 15°C et 300°C, et en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'étape de séparation sur membrane est réalisée avec une membrane telle que celles utilisées dans les procédés de nanofiltration ou d'osmose inverse, ou de perméation en phase gaz, ou de pervaporation.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise

EP 1 602 705 A1

une membrane à base de film formé de tamis moléculaire de type silicates, aluminosilicates, aluminophosphates, silicoalumino-phosphates, métalloaluminophosphates, stanosilicates ou un mélange d'au moins un de ces deux types de constituants.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise une membrane à base de zéolithes de type MFI ou ZSM-5, natives ou ayant été échangées avec des ions H⁺; Na⁺; K⁺; Cs⁺; Ca⁺; Ba⁺.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise une membrane à base de zéolithes de type LTA.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le catalyseur de déshydrogénation de l'unité (F) est constitué d'une phase métallique déposée sur un support, ce support comportant au moins un oxyde réfractaire choisi parmi les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIA, IIIB, IVA ou IVB de la classification périodique des éléments.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel le catalyseur de l'unité (F) contient un ou plusieurs éléments additionnels choisi parmi les alcalins ou les alcalino-terreux, avec un pourcentage pondéral compris entre 0,01% et 3%.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 comprenant une étape (A) d'élimination d'au moins une partie des impuretés azotés ou basiques contenues dans la charge initiale d'hydrocarbures, cette étape (A) étant située en amont de l'unité de séparation par membrane (B).

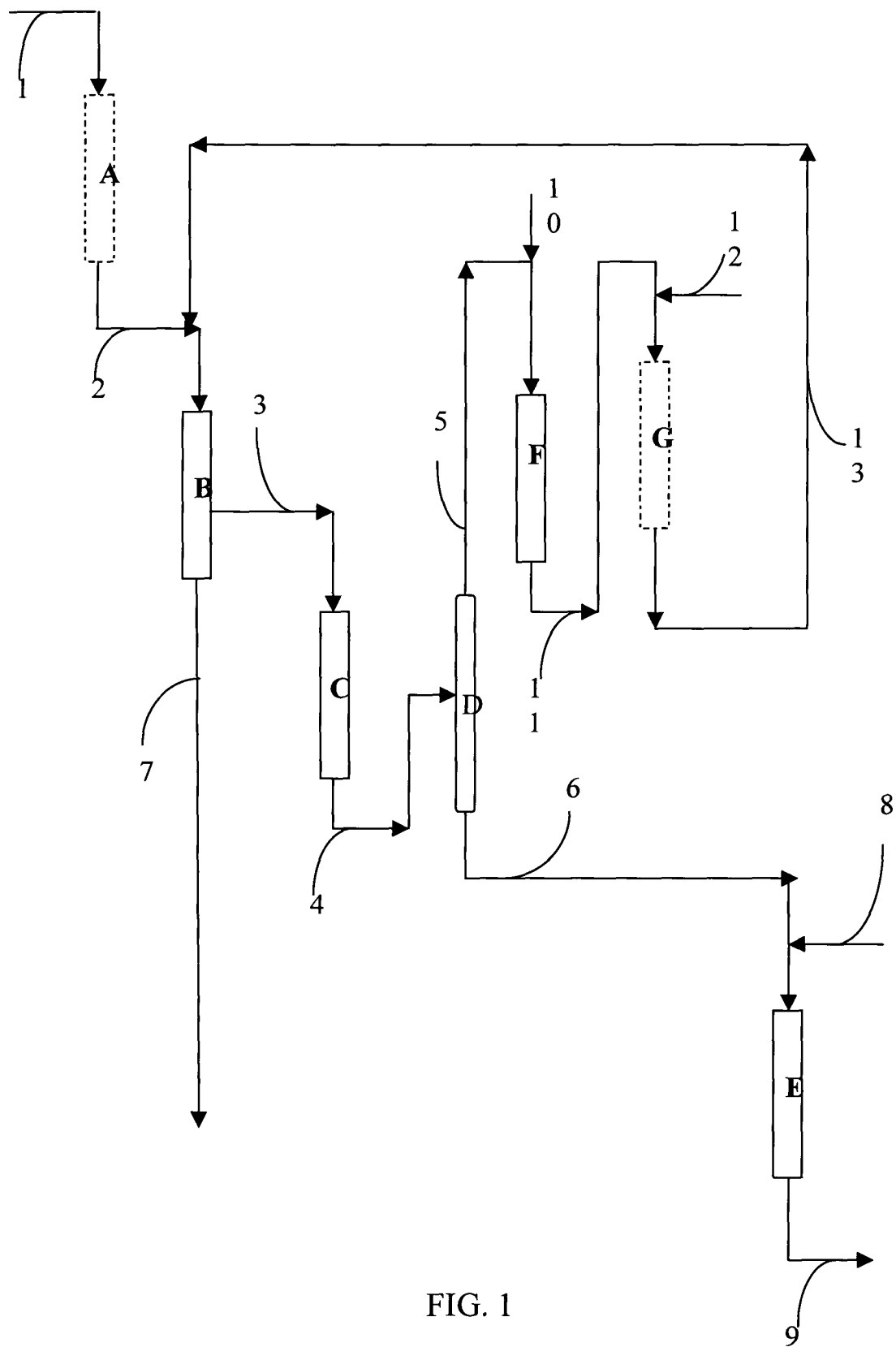


FIG. 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 05 29 1115

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,A	US 4 456 779 A (OWEN ET AL) 26 juin 1984 (1984-06-26) * colonne 1, ligne 15-54; figures * * colonne 10, ligne 4-15 * -----	1-13	C10G50/00 C10G31/10 C07C7/144
A	DE 30 30 998 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 1 avril 1982 (1982-04-01) * revendications 1,8,9,15 * * page 10, ligne 13 - ligne 30 * * page 15, ligne 8 - ligne 9 * -----	1	
A	US 2003/171632 A1 (DU TOIT FRANCOIS BENJAMIN) 11 septembre 2003 (2003-09-11) * revendications 1,5,6,8,16 * * alinéas [0031], [0047], [0048], [0056], [0058], [0143] * -----	1,6	
A	US 2004/033370 A1 (CHAU CHRISTOPHE ET AL) 19 février 2004 (2004-02-19) * revendications 1,5,13 * -----	1,7-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G C07C
2 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 16 septembre 2005	Examineur Bertin-van Bomme1, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 05 29 1115

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

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

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

16-09-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4456779	A	26-06-1984	AR 247191 A1	30-11-1994
			AU 568636 B2	07-01-1988
			AU 2608684 A	01-11-1984
			BR 8401942 A	04-12-1984
			CA 1215078 A1	09-12-1986
			DE 3464894 D1	27-08-1987
			EP 0126527 A1	28-11-1984
			JP 59206484 A	22-11-1984
			NZ 207608 A	20-02-1987
			ZA 8402746 A	27-11-1985

DE 3030998	A1	01-04-1982	AU 7409381 A	25-02-1982
			ZA 8104282 A	28-07-1982

US 2003171632	A1	11-09-2003	AU 8141301 A	21-01-2002
			EP 1299506 A2	09-04-2003
			WO 0204575 A2	17-01-2002

US 2004033370	A1	19-02-2004	AUCUN	

EPO FORM P0460

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